Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif

Virginie Aubin

▶ **To cite this version:**

Virginie Aubin. Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2004. English. NNT : . pastel-00001091

HAL Id: pastel-00001091
https://pastel.hal.science/pastel-00001091

Submitted on 2 Mar 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT

de

l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Présentée par

Virginie AUBIN-CHEVALDONNET

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie – PARIS VI

Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif

Soutenue le 18 novembre 2004

Devant le jury composé de :

Messieurs	P. Deniard	Rapporteur
	F. Beuneu	Rapporteur
	T. Advocat	Examinateur
	G. Calas	Examinateur
	D. Caurant	Examinateur
	J.M. Costantini	Examinateur
	P. Mc Glinn	Examinateur
	D. Gourier	Directeur de thèse

Aide mémoire

cations	coordinence	rayon ionique (Å)
Ba^{2+}	8	1,42
Cs^{+}	8	1,74
Al^{3+}	6	0,535
Cr^{3+}	6	0,615
Ga^{3+}	6	0,620
Ti^{3+}	6	0,670
Mg^{2+}	6	0,720
Sc^{3+}	6	0,745
Ti^{4+}	6	0,605

Table des rayons ioniques.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Je tiens à remercier Didier Gourier, le directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueillie dans le cadre de ce travail de thèse. Je remercie également le CEA, en particulier Thierry Advocat et Jean-Marc Costantini, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et pour l'avoir financé.

Je suis particulièrement reconnaissante à Messieurs Philippe Deniard et François Beuneu d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Messieurs Georges Calas, Peter McGlinn, Thierry Advocat et Jean-Marc Costantini d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Cette thèse s'est déroulée sous le direction du professeur Didier Gourier. Je lui suis très reconnaissante du temps qu'il m'a consacré pour me faire partager son savoir et sa créativité, en particulier à propos de l'univers magique des spins électroniques et des défauts, et ce malgré un emploi du temps très chargé. Je souhaite également remercier Nöel Baffier de la confiance qu'il m'a témoignée au cours de ses trois années, de sa gentillesse et de ses encouragements. Un grand merci à Daniel Caurant pour m'avoir encadrée au quotidien, pour son soutien et son investissement. Sur un tout autre plan, je le remercie de m'avoir fait davantage connaître la culture de ma région. Et oui, Noël Baffier a eu beaucoup de courage pour travailler ainsi avec trois Bretons de fort caractère!

Merci également à toute l'équipe du laboratoire d'étude de bases des verres du CEA Marcoule, Thierry Advocat, Catherine Fillet, Florence Bart (la dame 'hollandite'), Gilles Leturcq (l'artiste de l'élaboration des céramiques d'origine australienne), Hélène Rabiller… Je remercie tout particulièrement Thierry Advocat et Catherine Fillet pour leur accueil, leur gentillesse et leur confiance.

Je souhaite aussi remercier Jean-Marc Costantini du CEA Saclay pour m'avoir initié au monde complexe des irradiations des matériaux et pour m'avoir permis de rencontrer les membres du laboratoire des solides irradiés où j'ai effectué l'ensemble des mes irradiations électroniques. Je suis très reconnaissante à Guillaume Petite, le directeur du LSI, de m'avoir reçue à plusieurs reprises au sein de son laboratoire, et à toute l'équipe responsable de l'accélérateur, qui m'a aidée tout au long de ces trois années: Stéphane Esnouf, Stéphane Guillous, Vincent Metayer, Thierry… Un grand merci à Stéphane Esnouf pour les nombreuses discussions sur l'interaction électron-matière et pour les initiations aux différents logiciels de simulation. J'en profite également pour remercier Bruno Boizot pour nos discussions sur la hollandite et François Beuneu pour m'avoir permis d'utiliser son appareil culte: la RPE.

Je tiens particulièrement à remercier, pour la RMN, Thibault Charpentier qui a montré un enthousiasme sans limite pour cette étude et qui a toujours été disponible et d'une grande compétence.

Je remercie également Francis Studer, Ninh Nguyen et Annie Ducouret du laboratoire CRISMAT de Caen, pour la spectroscopie Mössbauer. Ils se sont pleinement investis dans l'étude de la hollandite, et ce avec une extrême sympathie.

Merci à Léo Mazerolles, du CECM de Vitry-sur-Seine, pour avoir réalisé l'ensemble des observations de microscopie électronique en transmission et de diffraction électronique. Je le remercie pour nos nombreuses discussions sur la dimension de l'ordre des cations (tout un roman).

Je souhaite remercier toute l'équipe de l'IMN de Nantes, Michel Evain, Philippe Deniard, Stéphane Jobic, Aude-Ysoline Leinekugel-Le-Cocq, pour nos nombreuses discussions sur la structure de la hollandite qui nous a fait la jolie surprise d'être une structure modulée incommensurable… Michel Evain m'a ainsi fait découvrir un monde à 4D (qui l'aurait cru!).

Je ne voudrais pas oublier Luc Robbiola pour la microscopie électronique à balayage qui a toujours fait preuve d'une grande disponibilité et d'une grande aide lors des problèmes techniques. Je remercie également l'ensemble du laboratoire LMS pour leur sympathie et leur intervention lorsque Luc était absent.

Merci aussi à Daniel Neuville pour la spectrométrie Raman.

Une mention spéciale à Adeline Dannoux qui a contribué de manière remarquable à ce travail de recherche. J'ai eu beaucoup de chance de l'avoir encadrée : elle a su conduire son sujet avec une grande autonomie, compétence, le tout avec un sourire inoubliable.

Je tiens enfin à remercier chaleureusement tous les membres du laboratoire qui ont animé ces trois années passées au laboratoire. Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Andrée Kahn-Harari qui me fut d'une grande aide pour comprendre la $4^{éme}$ dimension, pour synthétiser et analyser mes monocristaux (de bonnes journées à les orienter) mais aussi d'un grand soutien. Je remercie sincèrement Jean-Claude Badot, mon colocataire, qui s'absentait, à mon goût, trop souvent pour effectuer des expériences de conductivité, si bien que j'ai fini par l'accompagner. Merci également à Daniel Vivien pour son aide à l'interprétation des spectres optiques. Merci aussi à nos deux joyeuses secrétaires, Hélène et Isabelle, pour leur gentillesse, et leur disponibilité (notamment pour les problèmes administratifs, je ne suis pas très douée à ce jeu-là), à notre Mac Gyver, Jean-François, extrêmement gentil (mais tout de même anti-nucléaire), à notre blues-jazz man, Patrick Aschehoug, pour son aide à la réalisation des spectres de fluorescence et sa bonne humeur. Je ne peux oublier Pascal Loiseau, toujours prêt à aider et d'une extrême compétence et gentillesse (Je garderai un formidable souvenir de notre périple à Nîmes). Merci à Gérard pour ses petites taquineries dans les couloirs, à Laurent Binet pour son aide à la compréhension de la RPE, à Danielle (pour nos galère de montage et démontage de la RPE), à Philippe, Olivier, Michel, Monique, Elizabeth, Laure, pour leur gentillesse…Mais je n'oublierai pas les thésards du laboratoire qui ont animé les journées au laboratoire. Tout d'abord merci aux anciens: Astrid, Aurélie, Romain, Elizabeth et Cécile pour m'avoir accueillie si agréablement et guidée au début de ma thèse. Merci

également aux actuels: Lionel, Isabelle et Ludivine (un grand merci à toi, mon coach, pour ces trois années) qui sont maintenant presque des anciens tout comme moi, Audrey (merci pour nos délires sur ces petits spins qui colorent nos vies avec le ballon orange), Johan (merci pour les monocristaux, tu vois, je ne t'ai pas oublié, par contre pas pour la photo…), Pauline (pour nos petites pauses), Cyrille et Géraldine (pour leur gentillesse). Et bonne chance aux nouveaux arrivants: Arnaud et Ke.

Un énorme merci à l'ensemble de mes amis, en particulier aux docteurs qui m'ont compris tout au long de ces trois années et aux autres qui m'ont soutenue et qui ont occupé mon mari pendant ces derniers mois de rédaction. Enfin merci à mes parents, ma famille et ma belle-famille pour leur soutien et leurs encouragements. Je ne remercierai jamais assez Nicolas qui m'a permis de surmonter toutes les obstacles rencontrés et surtout de m'évader dans un monde parallèle.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I. Le césium radioactif dans l'aval du cycle électronucléaire

I. Les déchets nucléaires 6
I.1. L'énergie nucléaire 6
I.1.1. L'avenir du nucléaire 6
I.1.2. La production d'énergie nucléaire 7
I.2. Le retraitement actuel du combustible usé en France 10
I.2.1. Le procédé PUREX 10
I.2.2. La vitrification des solutions de produits de fission 11
I.3. Les déchets de haute activité: nature et composition 12
I.3.1. Les produits de fission 12
I.3.2. Les transuraniens et l'uranium 15
I.3.3. Les éléments additionnels 15
I.4. Les recherches menées sur la gestion spécifique des déchets radioactifs à vie longue 16
I.4.1. La séparation poussée 16
I.4.2. La transmutation 17
I.4.3. Le confinement spécifique 18

II. Le césium radioactif 19
II.1. Caractéristiques du césium issu du retraitement du combustible usagé 19
II.1.1. Le flux de césium issu du combustible usé 19
II.1.2. Les propriétés du césium 20
II.2. L'extraction du césium 23
II.3. La transmutation du césium 25
II.4. Le confinement du césium radioactif 26
II.4.1. Les matrices silicatées 28
II.4.2. Les matrices phosphatées 32
II.4.3. Les matrices titanates 36

III. Conclusions du chapitre I 37

IV. References bibliographiques du chapitre I 38

Chapitre II. La hollandite, matrice spécifique de stockage du césium radioactif

I. Structure des phases de type hollandite 43

I.1. Groupes de symétrie 43

I.2. Description de la structure 45

I.2.1. Les cations (B,C) 47

I.2.2. Les cations A 49

I.2.3. De la structure quadratique à la structure monoclinique 54

I.3. La diversité des compositions chimiques des phases de type hollandite 55

II. Synthèse de céramiques de type hollandite : étude bibliographique 58

II.1. Synthèse par fusion du mélange réactionnel 58

II.2. Frittage réactionnel de poudres 59

III. Propriétés physico-chimiques des hollandites de type alumino-titanate de baryum et de cesium (avec ou sans fer) 61

III.1. Approche Thermodynamique 61

III.2. Propriétés physiques et thermiques 62

III.3. Conductivité ionique 63

III.4. Durabilité chimique 64

III.5. Stabilité sous irradiation 67

IV. Objectifs du travail de la thèse 68

V. References bibliographiques 69

Chapitre III. Synthèse et caractérisations des matériaux de type hollandite

I. Synthèse de céramiques hollandite par voie alcoxyde et caracterisations 74

I.1. Protocoles expérimentaux 74

I.2. Caractérisations des céramiques 75

II. Synthèse de céramiques hollandite par voie oxyde et caractérisations 77

II.1. Optimisation du protocole de synthèse 77

II.1.1. Un simple frittage à l'état solide 77

II.1.2. Optimisation du protocole de synthèse par voie oxyde 84

II.1.3. Application du protocole de synthèse optimisé à des céramiques de type (Ba-Cs)-hollandites 87

II.2. Elaboration et caractérisations de hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ 90

II.2.1. Connaissances sur le domaine de stabilité des hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ 91
II.2.2. Caractérisations des céramiques $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ 92
II.2.3. Autres caractéristiques physico-chimiques des échantillons de hollandite 106

III. Elaboration et caractérisation de monocristaux de hollandite 115
III.1. Etat de l'art de la synthèse de monocristaux de hollandite 115
III.2. Hollandites à fusion congruente ou non 116
III.3. Obtention par fusion 117
III.3.1. La fusion de zone 118
III.3.2. Le refroidissement lent 119
III.4. Synthèse par flux 120
III.4.1. Principe de la méthode du flux 120
III.4.2. Détermination des conditions de synthèse de cristaux de hollandite 121

IV. Conclusions du chapitre IIII 128

V. References bibliographiques 130

Chapitre IV. Etude structurale et électronique d'échantillons polycristallins ou monocristallins de hollandite

I. Etude structurale de la hollandite : du macroscopique a l'echelle atomique 134
I.1. Diffraction des rayons X 134
I.1.1. Etude de la structure moyenne de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$ 134
I.1.2. Notions sur les structures modulées 138
I.1.3. Etude structurale sur monocristaux 139
I.2. Microscopie électronique en transmission et diffraction électronique 156
I.2.1. Caractérisations de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ 156
I.2.2. Influence de la nature des cations trivalents 159
I.3. Etude de l'environnement local dans la hollandite 160
I.3.1. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire 160
I.3.2. Etude par spectroscopie Mössbauer 174
I.3.3. Etude par spectroscopie optique 179

II. Structure électronique de la hollandite 184
II.1. Structure de bande de la hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 184
II.1.1. Les paramètres d'entrée. 184
II.2. La structure de bande de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 185
II.3. Calcul de la structure de bande de la hollandite de composition $BaAlFeTi_6O_{16}$ 188

III. Conclusions du chapitre IV 190

IV. references bibliographiques 192

Chapitre V. Interaction rayonnement-matière / irradiations électroniques de la hollandite

I. Interaction des particules avec la matière 197

I.1. Interaction particule chargée –matière 197

I.1.1. Collisions élastiques 199

I.1.2. Collisions inélastiques 203

I.2. Interaction photon – matière 207

I.2.1. Effet photoélectrique 207

I.2.2. Effet Compton 208

I.2.3. Création de paires électron-positon 209

I.3. Effets des différents rayonnements au sein des matrices de stockage 210

I.3.1. Interaction des différentes particules avec les matrices de stockage 210

I.3.2. Mécanismes d'endommagement du matériau 213

I.4. Etudes antérieures sur l'effet des irradiations sur des matrices hollandite 216

I.4.1. Irradiations externes par des particules α 216

I.4.2. Irradiations externes par des neutrons 218

I.4.3. Irradiations par des ions lourds 218

I.4.4. Irradiations électroniques 219

II. Expériences d'irradiation électronique des échantillons de hollandite menées dans cette étude 221

II.1. Conditions d'irradiation 221

II.1.1. Dispositif expérimental 221

II.1.2. Détermination des principaux paramètres d'irradiation électronique 224

II.1.3. Les différentes campagnes d'irradiation menées au cours de cette étude 227

II.1.4. Notion de fluence ou de dose équivalente 228

II.2. Ce qu'il est possible de prévoir sur l'effet des collisions inélastiques sur la hollandite 228

II.3. Effet des collisions élastiques sur un matériau de type hollandite 230

II.3.1. Le nombre de déplacements atomiques 230

II.3.2. Les collisions secondaires 234

II.4. Comparaison des irradiations électroniques externes aux conditions réelles de stockage du césium radioactif 237

III. Conclusions du chapitre V 241

IV. Références bibliographiques du Chapitre V 243

Chapitre VI. Caractérisations des effets d'irradiations électroniques sur des matériaux de type hollandite

I. Etude des modifications de quelques propriétés physico-chimiques et de la structure de la hollandite 247
I.1. La durabilité chimique 247
I.2. Modifications structurales 248
I.2.1. Modifications de la structure moyenne 248
I.2.2. Modifications de la structure locale 249
I.3. Modifications de l'environnement local des cations trivalents 251
I.3.1. La spectroscopie Mössbauer 251
I.3.2. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 256

II. Etude des défauts ponctuels par RPE 261
II.1. Caractérisation RPE du matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant irradiation 262
II.1.1. Signaux extrinsèques 262
II.1.2. Signaux intrinsèques 264
II.2. Défauts d'irradiation sur le matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ 267
II.2.1. Caractéristiques générales des signaux induits 267
II.2.2. Influence des conditions d'irradiation électronique 269
II.2.3. Influence de la nature des irradiations 275
II.2.4. Stabilité thermique des défauts 276
II.3. Identification des espèces paramagnétiques 283
II.3.1. Les centres à électrons de type Ti^{3+} 283
II.3.2. Les signaux de type centres à trou électronique 305
II.3.3. Bilan sur l'identification des espèces paramagnétiques 313
II.4. Mécanismes de création des défauts et de leur évolution thermique 314
II.5. Influence de la composition chimique de la hollandite sur les défauts ponctuels induits par irradiations électroniques 317

III. Discussions et Conclusions 318

IV. References bibliographiques 320

Conclusion générale 323

Annexe I. Compléments sur le cycle électronucléaire A-1

Annexe II. Compléments structuraux sur les matériaux de type hollandite A-8

Annexe III. Les différentes céramiques de hollandite synthétisées A-10

Annexe IV. Compléments de l'étude de la hollandite par RMN A-22

Annexe V. Irradiations électroniques de la hollandite A-24

Annexe VI. Compléments de l'étude des défauts ponctuels induits par les irradiations électroniques dans le rutile et dans la hollandite A-31

Annexe VII. Principes et appareillages des différentes techniques ou logiciels utilisés A-38

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, l'énergie nucléaire représente la seule alternative industriellement viable à l'énergie fossile (pétrole, charbon) capable à long terme de faire face à la progression de la consommation énergétique mondiale. Elle constitue à l'heure actuelle près de 14% de la production d'électricité dans le monde et près de 78% en France, ce qui place la France au deuxième rang mondial pour l'industrie nucléaire [1, 2]. Cette situation particulière de la France, résultant de choix économiques faits dans les années 70 pour garantir son indépendance énergétique suite aux chocs pétroliers, fait également d'elle un des pays phares dans la recherche sur l'énergie nucléaire, en particulier au niveau de la gestion des déchets. En effet, l'industrie nucléaire, comme toute activité humaine, génère des déchets mais dans ce cas une partie d'entre eux sont radioactifs. Ils requièrent donc un traitement spécifique. Annuellement 1100 tonnes de combustibles d'oxyde d'uranium usés sont générés en France dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée qui constituent la majeure partie du parc électronucléaire [3]. La stratégie actuelle adoptée par la France consiste à retraiter ce combustible irradié afin d'en extraire l'uranium et le plutonium énergétiquement valorisables. Seuls 3 à 4 % du combustible usé constituent alors les déchets ultimes composés de produits de fission (dont le césium) et d'actinides mineurs [4]. L'ensemble de ces déchets, dits de haute activité en comparaison avec les autres déchets radioactifs (de faible et moyenne activité) générés tout au long de l'aval du cycle électronucléaire, est actuellement confiné dans un verre aluminoborosilicaté, le verre R7T7, au centre de retraitement de la Hague.

Néanmoins, dans le cadre de la **loi Bataille** (1991), sont actuellement menées de nombreuses recherches pour traiter spécifiquement les **déchets de haute activité à vie longue**. En effet, l'ensemble des déchets de haute activité ne constituent pas une famille homogène en terme de propriétés physico-chimiques et de radiotoxicité. En particulier, au-delà de 300 ans, la radiotoxicité des déchets est dominée par celle des actinides mineurs (Np, Am, Cm) et de certains produits de fission (notamment le ^{135}Cs), faisant d'eux les déchets de haute activité à vie longue (HAVL). Deux alternatives sont à l'étude pour traiter spécifiquement les radionucléides à vie la plus longue, une fois leur séparation des autres déchets acquise:

- La transmutation, consistant à transformer les isotopes à vie longue en des éléments stables ou à vie courte.
- Le confinement dans des matrices spécifiques à chacun de ces déchets, présentant des performances à long terme (durabilité chimique, tenue à l'auto-irradiation) notablement accrues par rapport au verre R7T7 actuel, qui a été optimisé pour confiner l'ensemble des éléments chimiques des déchets radioactifs de haute activité.

La gestion spécifique du césium radioactif (émetteur βγ) est ainsi à l'étude en raison de l'isotope à vie longue ^{135}Cs mais aussi de sa forte mobilité dans l'environnement. La séparation du césium des autres déchets de haute activité est actuellement acquise grâce à l'utilisation de molécules calixarènes-couronnes hautement sélectives. L'ensemble des isotopes du césium sont ainsi extraits, les isotopes stables ou à vie courte (^{133}Cs, ^{134}Cs et ^{137}Cs) et l'isotope à vie longue ^{135}Cs. La présence de ces isotopes non radioactifs ou à vie courte rend la transmutation du césium extrêmement délicate. En effet, la transmutation engendrerait une augmentation de la teneur isotopique en ^{135}Cs et ^{137}Cs, les seuls isotopes à forte radioactivité, au cours des premières années [5]. Il serait alors nécessaire d'effectuer, au préalable, une séparation isotopique du ^{135}Cs pour envisager la transmutation comme une alternative viable, ce qui paraît techniquement rédhibitoire en milieu de haute activité (forte radioactivité du ^{137}Cs). **Ainsi, le conditionnement du césium radioactif dans des matrices spécifiques hautement durables constitue dès lors une option privilégiée.**

Les matrices spécifiques pour immobiliser le césium radioactif doivent:

- présenter une bonne **capacité d'accueil du césium et de son fils le baryum** (5% massiques de Cs_2O envisagés).
- être **durable chimiquement** (au minimum un gain de la durabilité chimique de deux ordres de grandeur par rapport au verre R7T7 est recherché).
- posséder une **bonne stabilité sous irradiation β et γ** provenant de la désintégration du césium radioactif.
- être fabriquées par un **procédé d'élaboration, qui dans l'hypothèse d'un développement technologique futur, devra être transposable dans des installations nucléaires particulièrement contraignantes en terme de fonctionnement et de télémanipulation**.

Plusieurs matrices ont fait l'objet de développements à l'échelle du laboratoire, parmi lesquelles des verres (silicatés ou phosphatés) et des céramiques à base de silicate (pollucite), de phosphate (apatite, rhabdophane, CsZP) ou de titanate (hollandite). Cependant, la matrice cristalline hollandite (une des phases constitutives des céramiques Synroc) est actuellement la seule phase répondant aux deux premiers critères énoncés précédemment.

La majorité des travaux reportés dans la littérature [6, 7] sur des hollandites contenant à la fois du césium et du baryum (Ba, Cs)-hollandites concernent des compositions de type $Ba_x^{2+}Cs_y^{+}(Al^{3+},Ti^{3+})_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$ $(x+y<2)$ ou $Ba^{2+}_{1}Cs^{+}_{0,28}(Al^{3+}_{1,46}Fe^{3+}_{0,82})Ti^{4+}_{5,72}O_{16}$. Ces céramiques, obtenues monophasées par un mode l'élaboration reposant sur une synthèse par voie alcoxyde, possèdent une bonne capacité d'accueil du césium (et du baryum) et une excellente durabilité chimique. Reste alors à démontrer la stabilité de la hollandite sous irradiations β et γ émises par le césium radioactif. Par ailleurs, d'autres voies de synthèse de ces céramiques ainsi que différentes formulations de hollandite peuvent être envisagées, la

structure hollandite permettant d'incorporer une grande variété d'éléments chimiques. Ces différentes considérations définissent les objectifs de notre travail:

- **Mise au point d'un mode opératoire de synthèse de (Ba,Cs)-hollandites par voie oxyde (mélange de poudres) faisant intervenir un frittage sous air.** La composition $Ba^{2+}_{1}Cs^{+}_{0,28}(Al^{3+}_{1,46}Fe^{3+}_{0,82})Ti^{4+}_{5,72}O_{16}$ est notamment étudiée afin de comparer la voie oxyde et la voie alcoxyde et de montrer ainsi la faisabilité technique de la synthèse par voie oxyde.

- **Etude de l'influence de la composition chimique de la hollandite de composition générale $(Ba_xCs_y)C_zTi_{8-z}O_{16}$ sur sa structure, sa microstructure et sur certaines de ses propriétés physico-chimiques** (conductivité ionique, comportement sous irradiation β, durabilité chimique...). Nous jouerons en particulier sur la nature des cations C divalents ou trivalents ($C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}) afin de favoriser l'insertion de césium dans la hollandite. Les hollandites correspondantes contenant uniquement du baryum (y=0) sont également étudiées pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation du césium sur la microstructure des échantillons et sur la structure de la hollandite.

- **Etude de la résistance de la hollandite aux irradiations β et γ émises par le césium radioactif,** simulées par des irradiations électroniques externes issues d'un accélérateur Van de Graaff et effectuées à température ambiante. Les éventuelles modifications de la capacité de rétention du césium et de la structure sont observées (tests de lixiviation, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, spectrométrie Raman). La formation des défauts ponctuels induits est également étudiée en utilisant des techniques de caractérisation locales telles que les spectroscopies de résonance (résonance paramagnétique électronique, résonance magnétique nucléaire, spectroscopie Mössbauer). La stabilité thermique des modifications induites est aussi évaluée par des traitements thermiques des échantillons irradiés afin de tenir compte de l'échauffement (T~300°C) de la hollandite au début du stockage du césium radioactif.

Ce mémoire se compose tout d'abord de deux chapitres bibliographiques visant à présenter la problématique générale du confinement du césium radioactif et les propriétés structurales et physico-chimiques de la hollandite. Le troisième chapitre concerne la synthèse par voie oxyde de hollandites de composition $(Ba_xCs_y)C_zTi_{8-z}O_{16}$ ainsi que l'étude de l'influence de la nature du cation C sur la microstructure et la structure moyenne de la hollandite. La synthèse de monocristaux de hollandites, qui se sont révélés nécessaires à une étude structurale plus précise de la hollandite et à l'étude des défauts ponctuels induits par les irradiations électroniques est également décrite. Le quatrième chapitre porte sur les caractérisations des environnements locaux des cations Ba^{2+} ou Cs^{+} dans les tunnels et des cations C du squelette de la structure, afin de caractériser précisément les matériaux avant irradiation. Un calcul semi-empirique de la structure de bande électronique de la hollandite, nécessaire à l'étude des effets des irradiations électroniques est aussi présenté dans ce chapitre. Le cinquième chapitre qui est en partie bibliographique décrit les dommages induits

dans les matériaux lors d'irradiations par des particules chargées ou par des photons X, γ. Ce chapitre est également axé sur la prévision des dommages induits par les irradiations électroniques externes et par la désintégration β du césium radioactif dans la hollandite. Le sixième et dernier chapitre concerne les modifications induites par les irradiations électroniques dans la hollandite tant au niveau macroscopique qu'à l'échelle atomique. Une étude détaillée de la création de défauts ponctuels paramagnétiques et de leur stabilité thermique est présentée.

[1] Le siècle du nucléaire, Dossier 2003-2100, *Science &Vie* **225** (Décembre 2003).
[2] J. L. Vignes, G. Andre, F. Kapola, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux & matériaux*, Union des physiciens Société Française de Chimie, pp.315-328 (1997-1998).
[3] J. L. Desvaux, P. Delahaye, *Transactions of the American nuclear society* **70**, 861 (1994).
[4] B. Boullis, *Les déchets nucléaires: un dossier scientifique*, Les Editions de Physique, pp.69-93 (1997).
[5] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Contemp. Phys.* **29** (3), 235 (1988).
[6] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 73 (1986).
[7] G. Leturcq, F. Bart, A. Comte, brevet n°E.N.01/15972 (2001).

Chapitre I: Le césium radioactif dans l'aval du cycle électronucléaire

I. Les déchets nucléaires 6

I.1. L'énergie nucléaire 6

I.1.1. L'avenir du nucléaire 6

I.1.2. La production d'énergie nucléaire 7

I.2. Le retraitement actuel du combustible usé en France 10

I.2.1. Le procédé PUREX 10

I.2.2. La vitrification des solutions de produits de fission 11

I.3. Les déchets de haute activité: nature et composition 12

I.3.1. Les produits de fission 12

I.3.2. Les transuraniens et l'uranium 15

I.3.3. Les éléments additionnels 15

I.4. Les recherches menées sur la gestion spécifique des déchets radioactifs à vie longue 16

I.4.1. La séparation poussée 16

I.4.2. La transmutation 17

I.4.3. Le confinement spécifique 18

II. Le césium radioactif 19

II.1. Caractéristiques du césium issu du retraitement du combustible usagé 19

II.1.1. Le flux de césium issu du combustible usé 19

II.1.2. Les propriétés du césium 20

II.2. L'extraction du césium 23

II.3. La transmutation du césium 25

II.4. Le confinement du césium radioactif 26

II.4.1. Les matrices silicatées 28

II.4.2. Les matrices phosphatées 32

II.4.3. Les matrices titanates 36

III. Conclusions du chapitre I 37

IV. References bibliographiques du chapitre I 38

Chapitre I: Le césium radioactif dans l'aval du cycle électronucléaire

Afin de définir le contexte de cette étude, ce chapitre décrit tout d'abord l'importance de l'industrie nucléaire sur le marché mondial et l'origine des déchets nucléaires en insistant davantage sur les déchets de haute activité et de durée de vie longue issus du retraitement du combustible usagé provenant des centrales nucléaires. La politique Française de gestion des déchets nucléaires est ensuite abordée en détaillant le retraitement actuel de l'ensemble des déchets mais surtout en présentant les solutions recherchées dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 (dite loi Bataille [1]) pour traiter spécifiquement les déchets de haute activité dont le césium radioactif fait partie. La seconde partie de ce chapitre concerne en particulier la gestion spécifique envisageable pour le césium radioactif, c'est-à-dire sa séparation des autres déchets, sa transmutation éventuelle ou son confinement dans des matrices hautement durables. Nous avons notamment insisté sur les recherches menées à l'échelle mondiale au sujet des matrices de confinement du césium. C'est dans ce cadre que la présente étude s'inscrit.

I. LES DECHETS NUCLEAIRES

I.1. L'énergie nucléaire

I.1.1. L'avenir du nucléaire

Le développement de l'industrie nucléaire résulte pour une grande partie des choix économiques effectués dans les années 70 pour garantir une certaine indépendance énergétique et politique des pays Européens suite aux chocs pétroliers. Actuellement, l'énergie nucléaire représente approximativement 14% de la production d'électricité dans le monde, 35% dans l'Europe des 15 et 78% en France [2, 3]. L'industrie nucléaire place la France au deuxième rang mondial derrière les Etats-Unis, réalisant 4 milliards d'euros de chiffre d'affaires à l'export, soit près de 30% de la facture pétrolière Française. Elle constitue ainsi un secteur clef de l'économie Française et de son savoir faire technologique.

De plus, l'énergie nucléaire représente la seule ressource capable à long terme de faire face à la progression de la consommation mondiale énergétique. En effet, continuer à produire l'énergie dans les conditions actuelles (essentiellement à partir des ressources fossiles) pose trois problèmes majeurs:

- le risque d'épuisement, à long terme, des ressources de pétrole et de gaz actuellement connues. En effet, la durée de vie des ressources pétrolières a été estimée à 41 ans en 1998.
- les incertitudes des cours des hydrocarbures qui pèsent sur l'économie. Elles vont notamment s'aggraver avec les risques de rupture d'approvisionnement et la demande croissante des économies émergentes.
- le réchauffement climatique lié à la consommation des combustibles fossiles. Pour lutter contre ce phénomène, l'Union Européenne s'est engagée à une réduction des émissions des gaz à effet de serre de 8% par an, lors de la conférence de Kyoto de 1997 [2].

Or, l'industrie nucléaire semble actuellement la seule alternative industriellement viable à l'énergie fossile, les énergies renouvelables (solaires ou éoliennes) n'étant actuellement qu'au stade initial de leur développement et peu rentables. Elle possède en effet des ressources inépuisables (réserves mondiales de l'ordre du million de tonnes d'uranium assurant plusieurs milliers d'années de consommation [3]) sans émettre de gaz à effet de serre. C'est pourquoi, malgré la réticence de l'opinion publique, certains gouvernements n'envisagent guère d'abandonner le nucléaire, notamment en France où il constitue un secteur clef de l'économie. Cependant, pour répondre notamment aux inquiétudes de la société, d'importants efforts sont actuellement menés en terme de sécurité et sûreté des installations nucléaires et de gestion des déchets radioactifs, potentiellement nuisibles à l'environnement et à l'homme. De nombreuses recherches sont notamment effectuées dans ce dernier domaine, tout particulièrement, en France suite à la loi du 30 décembre 1991.

I.1.2. La production d'énergie nucléaire

I.1.2.1. Fonctionnement d'une centrale nucléaire

Seul le principe des réacteurs à eau pressurisée (REP) est décrit dans ce mémoire car ils constituent la majorité du parc électronucléaire mondial (202 REP en service dans le monde, 55 REP sur 57 réacteurs en France [3]).

La production d'énergie nucléaire résulte de la transformation en courant électrique de la chaleur libérée lors de la fission des noyaux d'uranium ($^{235}_{92}U$) dans le combustible. La fission de $^{235}_{92}U$ résulte de la capture d'un neutron thermique (neutron d'énergie < 2 eV) qui engendre la fragmentation du noyau d'uranium en deux éléments plus légers A et B, appelés produits de fission P.F. (équation (I.1)). Ces deux noyaux sont le plus souvent produits dans des états excités et perdent leur énergie excédentaire en émettant des neutrons rapides (d'énergie de 2 à 5 MeV) et des photons γ. Cependant, ils peuvent encore être instables et évoluer vers des noyaux stables par émission de rayonnements α (particules $^{4}_{2}He^{2+}$) ou β (électrons) et γ. La fission d'un noyau $^{235}_{92}U$ libère, en moyenne, une énergie d'environ 200 MeV, essentiellement sous forme d'énergie cinétique des produits de fission (166 MeV) provoquant l'échauffement du combustible.

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{236}_{92}U \rightarrow 2 \cdot \text{ou} \cdot 3 \cdot ^{1}_{0}n + \alpha + \beta + \gamma + \text{P.F.} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Les neutrons émis lors de cette réaction permettent alors d'entretenir les réactions de fission (réactions en chaînes) dans le réacteur s'ils sont suffisamment ralentis pour atteindre l'état thermique (état dans lequel leur probabilité d'absorption par les noyaux fissiles est la plus grande) par un matériau appelé modérateur (eau ordinaire dans le cas des REP).

Dans une centrale nucléaire à eau pressurisée (Figure I.1), le combustible est plongé dans la cuve du réacteur remplie d'eau sous pression.

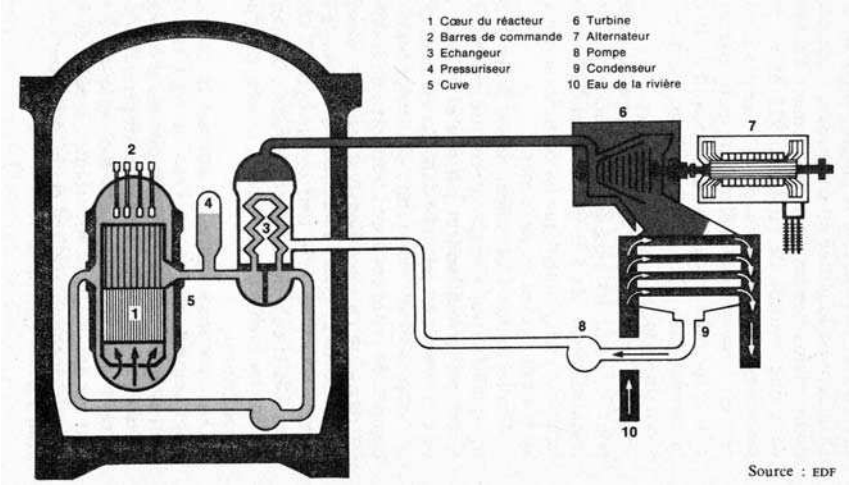


Figure I.1. Schéma de principe d'une centrale nucléaire à eau pressurisée [4].

Cette eau récupère la chaleur produite par la réaction de fission puis circule hors de la cuve pour pénétrer dans l'échangeur. Elle chauffe alors l'eau du circuit secondaire qui se transforme en vapeur qui met en mouvement une turbine entraînant un alternateur. Ce dernier produit alors de l'électricité qui est envoyée sur le réseau électrique national par l'intermédiaire d'un transformateur. La durée de vie d'une centrale nucléaire est estimée actuellement entre 40 et 60 ans selon les pays en raison de la fragilisation de la cuve du réacteur par les irradiations du combustible [2].

I.1.2.2. L'évolution du combustible

Initialement, le combustible nucléaire est constitué uniquement d'oxyde d'uranium UO_2 enrichi à 3,5 % (combustible UOX1) ou à 3,7% (combustible UOX2) en ^{235}U, le reste étant ^{238}U. La fabrication de ce combustible nécessite de nombreuses étapes, détaillées en Annexe I (en particulier par la figure A.I.1.), constituant l'amont du cycle du combustible, et comprenant notamment l'extraction minière de l'uranium (minerai à 0,2 % d'uranium), la concentration des minerais en uranium (70% en U), l'enrichissement isotopique de l'uranium (de 0,7 % en ^{235}U dans l'uranium naturel à 3,5% en ^{235}U dans le combustible) et la fabrication du combustible proprement dite.

Suite aux différentes réactions nucléaires évoquées précédemment, la composition du combustible évolue au cours de son utilisation en raison de la disparition de ^{235}U, de la création des produits de fission mais aussi de la formation de transuraniens (Pu, Np, Am, Cm) résultant de la capture d'une partie des neutrons émis lors de la fission (Figure I.2).

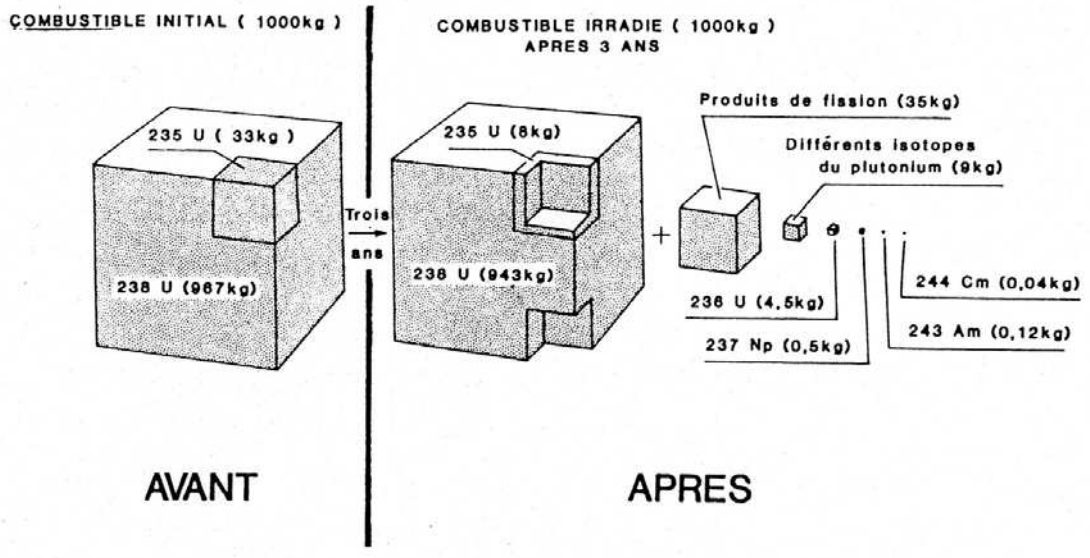


Figure I.2. Compositions du combustible avant et après 3 ans d'utilisation dans un réacteur REP fournissant une énergie thermique de 33 GWjour/tonne [5].

Ainsi, parmi les nombreuses réactions de captures neutroniques possibles, celle de ^{238}U, décrite par l'équation (I.2), génère du plutonium ^{239}Pu, isotope fissile, qui contribue alors par fission (comme ^{235}U) à 30% de la production d'énergie dans le réacteur.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{94}Pu \qquad \textbf{(I.2)}$$

Au cours de son utilisation, l'efficacité du combustible diminue alors à cause de l'épuisement de la matière fissile (0,9% de ^{235}U au bout de 3 ans [6]) et de l'accumulation des produits de fission et des transuraniens qui peuvent diminuer l'efficacité de la fission de l'uranium (pièges neutroniques). C'est pourquoi, dans les conditions actuelles de fonctionnement d'un REP, un tiers du combustible est renouvelé tous les ans par du combustible neuf qui restera à son tour dans le réacteur 3 ans avant d'être déchargé.

Actuellement, dans le monde, le stock cumulé de combustibles irradiés, non retraités, est approximativement de 90 000 tonnes auquel s'ajoutent 8000 tonnes par an (1100 t/an en France) [3]. L'essentiel de ces combustibles est entreposé en piscine près des réacteurs, en attente de décisions définitives des différents gouvernements dans le monde en matière de leur gestion à long terme.

I.1.2.3. Les différents types de déchets radioactifs

Les déchets radioactifs comprennent toute matière dont aucune utilisation ultérieure n'est prévue et dont le niveau de radioactivité ne permet pas un rejet direct dans l'environnement (définition adoptée à Vienne le 5 septembre 1997) [7]. En terme de classification ou de gestion des déchets radioactifs, chaque pays a sa propre politique. Notamment, deux modes de gestion du combustible usé sont mis en évidence suivant que celui-ci est considéré comme un déchet ou non. Ainsi, les Etats-Unis, la Suède et le Canada envisagent de stocker directement le combustible usagé dans des couches géologiques profondes après plusieurs années d'entreposage. Par contre, la France, la Grande-Bretagne et le Japon ont choisi de retraiter le combustible usagé de manière à extraire l'uranium et le plutonium, valorisables énergétiquement et constituant 97% de sa masse totale. Seul environ 3% du combustible usé (Figure I.2) constitue alors les déchets ultimes (produits de fission et actinides mineurs Np, Am, Cm) [6]. En France, les déchets radioactifs sont classés en 4 catégories selon leur niveau de radioactivité (activité) et leur durée de vie $T_{1/2}$ (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Classification Française des déchets nucléaires [8].

Type de déchets	Origine	Activité (Bq/g)	$T_{1/2}$	Volume (m^3)
Très faible activité (TFA)	démantèlement des installations nucléaires	1-100 pour β <10 pour α		1 à 2 10^6
Faible Activité (FA)	Installations nucléaires: gants...	100-100 000	$T_{1/2}$<30ans	500 000
	Déchets radifères (extraction de U)	1000-10^6	Vie longue	15 000
Moyenne Activité (MA)	Cycle du combustible (fabrication et retraitement): gaines, boues...	de l'ordre de 10^6	Vie longue	60000
Haute Activité (HA)	Solutions des produits de fission issues du retraitement	De l'ordre de 10^9	Vie courte et longue	5000

Par la suite, seule la gestion à long terme des déchets de haute activité en France est décrite dans ce mémoire, en détaillant le retraitement actuel du combustible usé et les autres solutions possibles. Les conditions de stockage des autres déchets sont indiquées en Annexe I.

I.2. Le retraitement actuel du combustible usé en France

I.2.1. Le procédé PUREX

Avant son retraitement, le combustible est tout d'abord entreposé en piscine pendant 3 ans car il dégage encore beaucoup de chaleur en raison des rayonnements β et γ émis par les produits de fission à vie courte et moyenne. A l'issue de cette période, la radioactivité du combustible a fortement diminué (au bout d'un mois, elle est déjà le dixième de ce qu'elle était à la sortie du réacteur). Le retraitement est alors effectué par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) sur l'assemblage du combustible constitué, certes, du combustible en lui-même mais aussi des matériaux de structure correspondant aux coques et embouts (en alliage zircalloy) qui forment la gaine des crayons de combustible. Il consiste à traiter l'ensemble à chaud dans de l'acide nitrique concentré: le combustible passe alors en solution alors que la gaine est insoluble. Le plutonium (Pu^{IV}) et l'uranium (U^{VI}) sont ensuite co-extraits par une solution de Phosphate de Tri-n-Butyle (TBP: $(C_4H_9O)_3P{=}O$) puis séparés l'un de l'autre par une déextraction réductrice: le plutonium de degré d'oxydation III précipite. Ainsi 99,9% de l'uranium et du plutonium sont récupérés [6, 9]. Durant cette étape du retraitement, l'iode est aussi séparé des autres produits de fission car il se volatilise lors de la dissolution du combustible et est récupéré dans les filtres [10]. Les matériaux de structure isolés sont enrobés dans du ciment. Les solutions de produits de fission dont la composition est donnée ultérieurement (paragraphe I.3), contenant environ 99% de la radioactivité du combustible usé, sont ensuite concentrées et stockées pendant un an dans des cuves pour réduire la puissance thermique dégagée avant d'être vitrifiées.

Cette politique de retraitement a été motivée principalement par l'extraction du plutonium, qui est constitué de 67% d'éléments fissiles pouvant alors être recyclés dans un combustible MOX (acronyme de Mixed OXide) utilisable aussi dans des REP pour 1/3 de la quantité totale du combustible [3]. Le combustible MOX est constitué d'oxyde d'uranium appauvri à 0,22% en ^{235}U, sous-produit de l'étape d'enrichissement du combustible usuel, et de l'oxyde de plutonium ainsi récupéré (5% de Pu fissile). Il permet d'économiser 10 à 30% de la consommation en uranium naturel et 30% des coûts d'enrichissement. De plus, ce retraitement élimine donc le plutonium dans les déchets ultimes, qui aurait autrement dominé leur radiotoxicité (Figure I.8 donnée plus loin). En France, 800 tonnes sur les 1100 tonnes de combustible usé produit par an, sont retraitées [11], le reste étant entreposé en attente.

I.2.2. La vitrification des solutions de produits de fission

Actuellement, les solutions de produits de fission (sans séparation) sont confinées dans un verre borosilicaté de sodium appelé verre R7T7 dont la composition de référence est indiquée dans le Tableau I.2. Ces verres représentent actuellement le seul type de matrice développé à l'échelle industrielle, en France, pour le confinement des déchets de haute activité. Ils présentent une grande flexibilité structurale de par leur structure désordonnée permettant ainsi d'accueillir l'ensemble des déchets malgré leur grande différence de propriétés chimiques. Le procédé de vitrification mis en œuvre dans les ateliers R7 et T7 de l'usine de La Hague est constitué de 2 étapes :

- L'évaporation et la calcination des solutions de produits de fission
- La dissolution du calcinat ainsi obtenu dans une fritte de verre vers 1150°C (chauffage par induction indirecte).

Le verre est ensuite coulé toutes les 8 heures (100 à 150 kg) dans des conteneurs en acier inoxydable soudés après remplissage (2 coulées) : l'ensemble constitue le colis de déchets. Le colis est alors entreposé sur le site de l'usine dans des puits refroidis par circulation forcée d'air pour éviter sa dévitrification.

Tableau I.2. Composition massique du verre R7T7 de référence [12] (fritte de verre + déchets).

Oxyde	% massique	Oxyde	% massique
SiO_2	45,48	SnO_2	0,02
Al_2O_3	4,91	Sb_2O_3	0,01
B_2O_3	14,02	TeO_2	0,23
Na_2O	9,86	BaO	0,60
CaO	4,04	La_2O_3	0,56
ZnO	2,5	Ce_2O_3	0,93
Li_2O	1,98	Pr_2O_3	0,44
Fe_2O_3	2,91	Sm_2O_3	0,31
P_2O_5	0,28	Gd_2O_3	0,03
ZrO_2	2,65	Nd_2O_3	1,59
NiO	0,42	Rb_2O	0,13
Cr_2O_3	0,51	**Cs_2O**	**1,29**
SrO	0,33	RuO_2	0,46
Y_2O_3	0,20	Rh_2O_3	0,12
MoO_3	1,70	PdO	0,33
MnO_2	0,25	ThO_2	0,22
AgO_2	0,03	UO_2	0,52
CdO	0,03		

Le choix de la composition de ce verre résulte d'un compromis entre les contraintes technologiques du procédé de vitrification et les propriétés du verre (capacité d'accueil des

déchets, stabilité thermique, tenue à l'auto-irradiation, durabilité chimique [12, 13]). En effet, ce procédé de vitrification a imposé:

- une viscosité de la fonte de l'ordre de 100 Poises pour maîtriser l'étape de coulée en conteneur.
- une température de fusion relativement basse ($T \leq 1150°C$) pour éviter la volatilisation des oxydes de ruthénium, de césium ou de technétium.
- une introduction réduite d'oxydes fortement corrosifs vis à vis des fours (en inconel) tels que P_2O_5, ZnO ou Li_2O.

Afin d'assurer un bon comportement à long terme du colis, ce verre devra conserver ses bonnes propriétés, détaillées en Annexe I, pendant plusieurs dizaines voire centaines de milliers d'années.

La vitrification des produits de fission et des actinides mineurs est le seul procédé industriel mis en œuvre en France et dans le monde pour confiner les déchets nucléaires de haute activité. Des solutions alternatives sont actuellement envisagées en France dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991. Ces études seront détaillées par la suite mais auparavant il est nécessaire de présenter de manière plus précise la composition et la nature des déchets de haute activité afin de mieux comprendre la philosophie de ces recherches.

I.3. Les déchets de haute activité: nature et composition

Les déchets de haute activité définis en France (Tableau I.1) regroupent les solutions de produits de fission résultant du retraitement des combustibles usagés. Leurs compositions diffèrent selon le type de combustible, le taux de combustion ou encore la durée d'entreposage du combustible avant retraitement mais sont relativement proches de celle donnée dans le Tableau I.3. Elles sont constituées d'un grand nombre d'éléments de la classification périodique (près d'une quarantaine) qui peuvent être néanmoins regroupés en 3 grandes familles en fonction de leurs propriétés physico-chimiques ou de leur radioactivité : les produits de fission proprement dits, les transuraniens (provenant des captures neutroniques) et les éléments additionnels issus du procédé de retraitement essentiellement.

I.3.1. Les produits de fission

Ils proviennent de la fission des noyaux d'uranium et de plutonium et sont constitués de terres rares (34%), de métaux nobles (Ru, Rh, Pd), de métalloïdes (Se, Te), d'éléments de transition (Mo, Zr...), d'alcalins (Cs, Rb) et d'alcalino-terreux (Sr) (Tableau I.3). La majorité de ces déchets (84% [14]) est inactive. Les éléments radioactifs sont principalement émetteurs β et γ avec des périodes de vie courtes à moyennes ($T_{1/2} \leq 30$ ans). Après quelques années d'entreposage, subsistent essentiellement ^{90}Sr et ^{137}Cs de durée de vie moyenne (30 ans) et les quelques produits de fission à vie longue (^{135}Cs, ^{99}Tc, ^{93}Zr...) (Tableau I.4).

Tableau I.3: Composition d'une solution de produits de fission (donnée en g/tonne de combustible uranium) résultant du retraitement d'un combustible enrichi à 3,5% en ^{235}U utilisé dans un REP à un taux de combustion de 33 GWj.t^{-1}, effectué 3 ans après son déchargement du réacteur [13].

Produits de fission en g.t^{-1}U		Actinides en g.t^{-1}U	
Se	54,68	U	1454
Rb	**352**	Np	433
Sr	831,2	Pu	36
Y	461,8	Am	371
Zr	3598	Cm	25
Mo	3335		
Tc	814,5	Eléments additionnels en g.t^{-1}U	
Ru	2156	Na	9722
Rh	485,2	Fe	6000
Pd	1251	Ni	960
Ag	76,61	Cr	1020
Cd	77,5	P	365
In	1,48	Zr	1000
Sn	51,09		
Sb	10,35		
Te	472,6		
Cs	**3589**		
Ba	**1601**		
La	1205		
Ce	2338		
Pr	1109		
Nd	4014		
Pm	65,94		
Sm	797		
Eu	130,10		
Gd	76,76		
Tb	1,87		
Dy	0,90		

Les isotopes ^{90}Sr et ^{137}Cs (6% des produits de fission [14]) constituent alors, pendant une durée de près de 100 ans, les produits de fission représentant la plus grande contribution à la radiotoxicité (Figure I.3) et au dégagement thermique (Figure I.4) des déchets. La radiotoxicité des déchets est obtenue en multipliant la dose absorbée (en Gray: J. kg^{-1}) par un facteur Q qui tient compte de la nature de la désintégration mise en jeu : β, γ ou α. Pour des durées supérieures à 300 ans, la radiotoxicité des produits de fission se révèle négligeable par rapport à celle des actinides mineurs (Figure I.3).

Certains de ces produits de fission possèdent, de plus, une forte mobilité dans l'environnement indiquée dans le Tableau I.5, particulièrement le césium et l'iode. Cette propriété est importante car elle peut conduire à une importante dissémination de ces radionucléides dans l'environnement. Il faudra donc veiller à les immobiliser efficacement au sein d'une matrice de conditionnement performante.

Tableau I.4 : Période de quelques radionucléides présents dans les solutions de produits de fission [15].

Produits de fission	Période (année)	Transuraniens et uranium	Période (année)
à vie moyenne		^{235}U	$7,08.10^{8}$
^{90}Sr	28	^{236}U	$2,34.10^{7}$
^{137}Cs	30	^{238}U	$4,47.10^{9}$
à vie longue		^{238}Pu	87,7
^{79}Se	70000	^{239}Pu	24119
^{93}Zr	$1,5.10^{6}$	^{240}Pu	6569
^{99}Tc	$2,1.10^{5}$	^{241}Pu	14,4
^{107}Pd	$6,5.10^{6}$	^{242}Pu	$3,7.10^{5}$
^{126}Sn	10^{5}	^{237}Np	$2,14.10^{6}$
^{129}I	$1,57.10^{7}$	^{241}Am	432,2
^{135}Cs	2.10^{6}	^{243}Am	7380
^{151}Sm	93	^{244}Cm	18,1
		^{245}Cm	8500

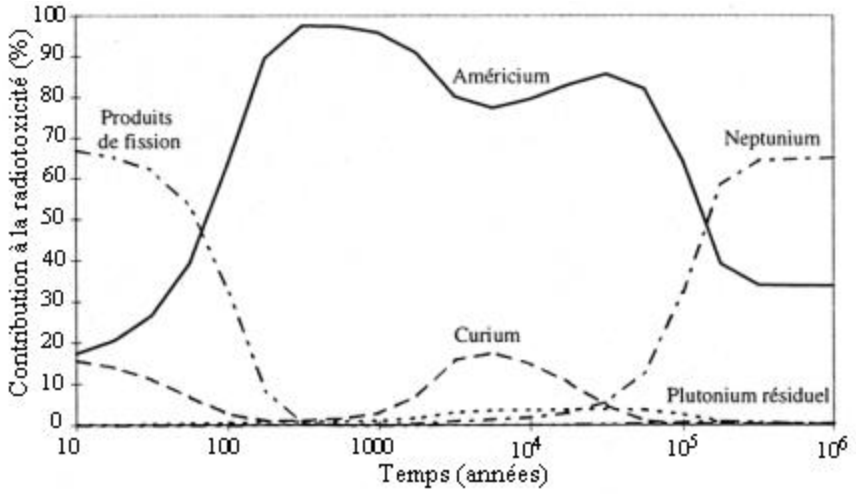


Figure I.3 : Contribution des principaux déchets à la radiotoxicité des déchets de haute activité issus du retraitement du combustible UOX [6].

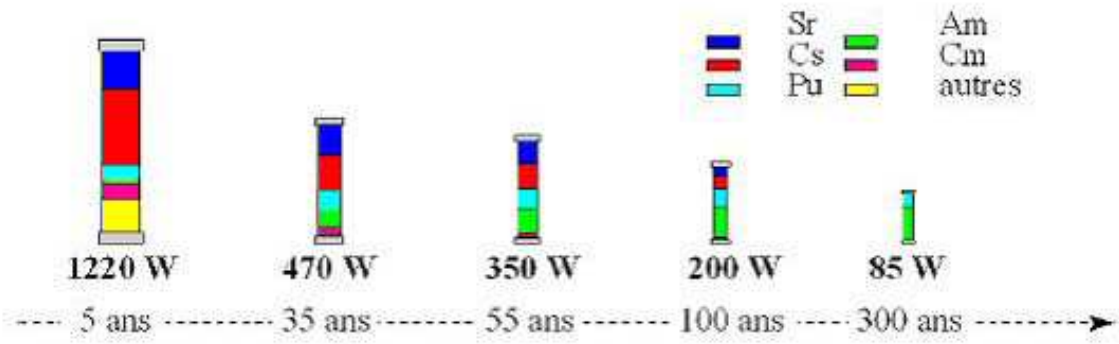


Figure I.4: Evolution en fonction du temps du dégagement thermique d'un combustible usé enrichi à 3,7 % en ^{235}U (UOX2) [7].

I.3.2. Les transuraniens et l'uranium

Ils sont constitués d'une part de l'uranium et du plutonium qui n'ont pu être totalement extraits par le procédé PUREX (0,2% à 0,5% de U et Pu du combustible [13]) et d'autre part des actinides mineurs (Np, Am, Cm) comme l'illustre le Tableau I.3. Ils sont émetteurs α avec une longue période (Tableau I.4) et possèdent une radiotoxicité importante. Ils dominent d'ailleurs la radiotoxicité des déchets à partir de 100 ans (Figure I.3). Par contre, ils sont peu mobiles dans l'environnement (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Comparaison de la mobilité de certains radionucléides selon les conditions rédox, en environnement géologique [7].

Radionucléide	Mobilité
^{93}Zr	--
^{99}Tc	+
^{129}I	++
^{135}Cs	++
U	-
Np	-
Pu	-
Am	--
Cm	--

I.3.3. Les éléments additionnels

Ils peuvent provenir des matériaux de gainage du combustible (zirconium), de la corrosion des appareillages de retraitement (Fe, Cr, Ni), de la dégradation des solvants (P) ou des réactifs utilisés (Na). Ces éléments sont stables et ne contribuent donc pas à la radiotoxicité des déchets.

Par conséquent, la radiotoxicité des déchets de haute activité est dominée par les produits de fission à vie moyenne (^{90}Sr, ^{137}Cs) lors des 100ères années, puis au delà par l'américium et enfin par le neptunium (Figure I.3). Vis à vis de l'environnement, il faut non seulement considérer leur radiotoxicité mais aussi leur solubilité et leur mobilité dans l'environnement. Les actinides sont peu solubles ou mobiles. Il en va de même pour la majorité des produits de fission, excepté l'iode, le césium et dans une moindre mesure le technétium (Tableau I.5). Le verre borosilicaté R7T7 a été retenu car il était capable de confiner l'ensemble de ces éléments chimiques à long terme. Cependant, des recherches sont actuellement menées pour une gestion plus spécifique des déchets (déchets séparés) en considérant leurs différences de propriétés physico-chimiques, et notamment sur des matrices de confinement présentant potentiellement des performances de confinement accrues par rapport au verre R7T7.

I.4. Les recherches menées sur la gestion spécifique des déchets radioactifs à vie longue

Elles ont été incitées par la loi du 31 décembre 1991 (appelée loi Bataille [1]) qui a demandé à la communauté scientifique française de conduire des recherches sur les déchets radioactifs de Haute Activité à Vie Longue (HAVL) afin que le gouvernement puisse prendre une décision à l'horizon de 2006 sur leur gestion définitive. Cette loi définit 3 axes de recherche :

- La recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets. Cet axe est assuré par le CEA et la Cogema.
- L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains. L'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) en a la responsabilité.
- L'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets. Les principaux acteurs sont le CEA, la Cogema, l'ANDRA et EDF.

De ces 3 axes découlent 5 types d'opération: la séparation, la transmutation, le conditionnement, l'entreposage et le stockage. Seules les 3 premières sont détaillées par la suite alors que les 2 autres sont brièvement exposées en Annexe I. Ces recherches concernent particulièrement les actinides mineurs (Np, Am, Cm) et certains produits de fission comme ^{135}Cs, ^{129}I et ^{90}Tc en raison de leur importante radiotoxicité à long terme ou de leur forte mobilité dans l'environnement (paragraphe I.3). Le cas du césium sera traité de manière indépendante dans ce mémoire.

I.4.1. La séparation poussée

Elle s'appuie sur le procédé PUREX qui permet déjà la séparation de l'uranium, du plutonium (taux de recyclage η de l'ordre de 99,9% [9]) et de l'iode (η de 99% [5]). Une adaptation de ce procédé pourrait également permettre la récupération du neptunium et du technétium (η de 90%) grâce à leurs affinités pour le TBP [10]. Pour les autres déchets à vie longue, il est nécessaire d'ajouter d'autres étapes en aval (Figure I.5):

- Le procédé DIAMEX (DIAmide EXtraction) qui permet la séparation des actinides et lanthanides (à 99% [16, 17]), basée sur des extractants malonamide.
- Le procédé SANEX (Selective ActiNides EXtraction) qui procède à la séparation de l'américium et du curium au sein de la solution issue du procédé DIAMEX, grâce à des molécules extractantes azotées polydentes de la famille des Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP). Le rendement atteint 98 et 93% pour l'Am et le Cm, respectivement [16].
- Le procédé SESAME (Selective Extraction and Separation of Americium by Means of Electrolysis) qui traite de la séparation de l'américium du curium. Elle repose sur

l'oxydation de l'américium au degré d'oxydation VI et sa complexation sélective par le TBP. Le rendement d'extraction équivaut à 99,1% pour l'américium et 97,5% pour le curium [16].

- Les calixarènes. Ce procédé d'extraction du césium sera détaillé par la suite.

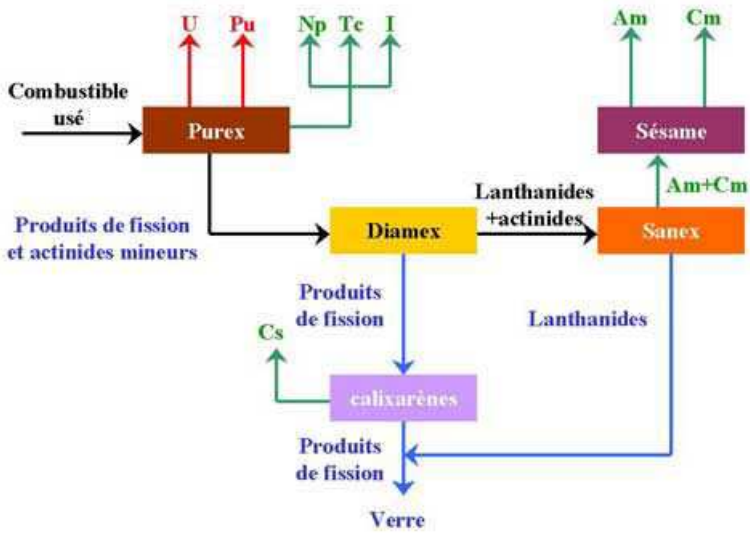


Figure I.5. Schéma de référence pour la séparation poussée des déchets HAVL [8].

Les différents déchets à vie longue peuvent être ainsi séparés avec de bons rendements. Pour réduire leur nocivité, deux alternatives sont alors envisagées : leur transmutation ou leur confinement dans des matrices spécifiques en dernier recours.

I.4.2. La transmutation

La transmutation consiste à transformer les noyaux des isotopes à vie longue des déchets en corps stables ou de durée de vie plus courte dans des réacteurs spécifiques. Seule la transmutation neutronique (c'est-à-dire sous un faisceau de neutrons) semble actuellement viable. L'interaction neutron-noyau peut conduire à 2 types de réactions :

- La capture du neutron par le noyau. Elle pourrait notamment transformer les produits de fissions tels que le ^{99}Tc en éléments stables [8].
- La fission du noyau. Elle est envisagée pour les actinides mineurs qui pourraient alors générer des produits de fission qui, pour la plupart, ont une période courte.

Ces transmutations peuvent être réalisées dans des REP (réacteur à neutrons thermiques) pour les réactions de capture ou dans des RNR (réacteur à neutrons rapides) pour les réactions de fission. L'efficacité de transmutation dépend des sections efficaces de capture et de fission, fonctions du spectre neutronique mais aussi de chaque isotope d'un même élément. Bien que la transmutation semble prometteuse, elle est encore à l'état prospectif et repose essentiellement sur la théorie. De plus, elle peut nécessiter une séparation isotopique de l'élément à traiter (cas du césium, notamment), procédé trop coûteux pour qu'elle soit alors adoptée. Enfin, il serait nécessaire de repenser le parc électronucléaire pour l'adapter à chaque

nouvelle cible de transmutation. Il manque encore quelques années de recherche pour juger de la viabilité de la transmutation des déchets HAVL mais il paraît déjà peu probable qu'elle puisse être effectuée pour la totalité des radionucléides à vie longue.

I.4.3. Le confinement spécifique

Dans le cas où certains radionucléides à vie longue ne pourraient être transmutés, des matrices de confinement spécifique à chacun de ces déchets et possédant des performances à long terme (durabilité chimique, tenue à l'auto-irradiation) accrues par rapport au verre R7T7 sont recherchées. En effet, le verre R7T7 est une matrice de conditionnement adaptée à l'immobilisation de l'ensemble des déchets de haute activité issus du procédé de dissolution du combustible (PUREX). Cependant, chaque radioélément ou famille de radioéléments (après séparation) pourrait être inclus dans des matrices adaptées à ses propriétés physico-chimiques spécifiques.

Une apatite de formulation $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ est envisagée pour le conditionnement de l'iode qui est actuellement rejeté en mer (dilution isotopique) [7, 18]. Pour les actinides mineurs, plusieurs matrices sont encore candidates : la céramique ou vitro-céramique zirconolite $Ca_{1-x}Nd_xZrTi_{2-x}Al_xO_7$, la céramique britholite $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xF_2$, la monazite $Nd_{0,05}Ca_{0,05}Th_{0,05}Gd_{0,10}La_{0,75}PO_4$ et le PDT, phosphate di-phosphate de thorium [18]. Des alliages métalliques Nb-Re sont retenus pour le technétium. Le cas du césium est décrit dans la suite de ce mémoire.

Le confinement spécifique semble à l'heure actuelle l'alternative retenue pour les produits de fission (Cs et I en particulier qui sont difficilement transmutables) tandis que la voie de référence pour les actinides mineurs reste la transmutation [7].

L'ensemble des ces recherches de gestion spécifique des déchets HAVL sont conduites par différents Groupes de recherche (GDR) regroupant divers organismes tels que le CNRS, le CEA, l'ANDRA, EDF et Cogéma, notamment le GDR NOMADE (NOuveaux MAtériaux pour DÉchets) qui finance en partie cette étude. Les travaux de ce GDR s'articulent autour des matrices de confinement, des cibles de transmutation et d'un axe fédérateur sur les outils et les méthodes.

Dans la suite de ce chapitre, le cas spécifique du césium radioactif est traité dès sa formation dans le combustible jusqu'aux différentes solutions envisagées pour sa gestion ultime en décrivant particulièrement les différentes matrices de confinement envisageables afin de mieux comprendre le contexte de notre étude.

II. LE CESIUM RADIOACTIF

De nombreuses recherches sont actuellement menées sur le césium radioactif en raison de sa forte mobilité dans l'environnement et de la vie longue de l'isotope 135 (2,3. 10^6 ans). Elles portent principalement sur sa séparation et sur le choix entre sa transmutation et son conditionnement.

II.1. Caractéristiques du césium issu du retraitement du combustible usagé

II.1.1. Le flux de césium issu du combustible usé

En France, un flux de l'ordre de 2,8 tonnes de césium est généré annuellement sur la base de 800 tonnes de combustible retraité par an [19], le césium représentant 3,6 kg/tonne d'uranium dans les solutions de produits de fission (Tableau I.3). A l'échelle mondiale, 46 kg de césium sont produits chaque jour sur 144 kg de déchets radiotoxiques [20]. Le césium généré par les réactions de fission de ^{235}U dans le combustible, possède alors 5 isotopes dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Caractéristiques des principaux isotopes du césium présents dans le combustible usé [19].

Isotope	Période	Activité (Bq/g)	Puissance thermique (W/g de césium)
^{133}Cs	stable	-	0
^{134}Cs	2,06 ans	4,8 10^{13}	13,18
^{135}Cs	2,3.10^6 ans	4,3 10^7	3,85.10^{-7}
^{136}Cs	13 jours	2,8 10^{15}	-
^{137}Cs	30,03 ans	3,2 10^{12}	0,417

La teneur isotopique du césium dépend de la nature du combustible, de son taux de combustion et de la durée d'entreposage avant son retraitement, comme l'illustre le Tableau I.7.

Tableau I.7 : Répartition des différents isotopes de césium en fonction du type de combustible : UOX2 (3,7% en ^{235}U, taux de combustion de 45GWj/t, entreposé 4 ans), UOX3 (4,5% en ^{235}U, taux de combustion de 60GWj/t, entreposé 5 ans), MOX (8,2% de Pu, taux de combustion de 43,5GWj/t, entreposé 5 ans) [20]. (g/tmli) : grammes par tonne de métal lourd initial).

Isotopes	UOX2		UOX3		MOX	
	g/tmli	%	g/tmli	%	g/tmli	%
^{133}Cs	1,490 10^3	42,3	1,889 10^3	41,5	1,489 10^3	37,6
^{134}Cs	4,808 10^1	1,4	5,204 10^1	1,1	2,572 10^1	0,6
^{135}Cs	4,916 10^2	14,0	6,802 10^2	14,9	1,023 10^3	25,8
^{137}Cs	1,500 10^3	42,6	1,933 10^3	42,4	1,427 10^3	36,0
Totalité	3,519 10^3		4,554 10^3		3,964 10^3	

En raison de leur faible durée de vie, les isotopes ^{136}Cs et ^{134}Cs ont déjà pratiquement disparu lors du retraitement. L'essentiel de la radioactivité du césium résulte donc du ^{137}Cs de période de 30 ans et du ^{135}Cs de très longue durée de vie (2,3 millions d'années). La gestion spécifique du césium concerne donc particulièrement l'isotope à vie longue ^{135}Cs.

II.1.2. Les propriétés du césium

II.1.2.1. La désintégration des isotopes radioactifs

Ils sont tous émetteurs β et/ou γ lors de leur transmutation en baryum avec une durée de vie indiquée dans le Tableau I.6, selon le principe général suivant donné par l'équation (I.3).

$$^{13x}_{55}Cs^{+} \xrightarrow{\beta^-} (^{13x}_{56}Ba^{2+})^{*} + e^{-} \xrightarrow{\gamma} {}^{13x}_{56}Ba^{2+} + \gamma \qquad (x=4,5,7) \qquad \textbf{(I.3)}$$

De cette désintégration, résulte tout d'abord un changement de degré d'oxydation (le degré de valence est +I pour le césium et +II pour le baryum) et de rayon ionique (r_{Cs}^{+}=1,74 Å et r_{Ba}^{2+}=1,42 Å en coordinence 8 [21]). De plus, des particules β (c'est-à-dire des électrons) d'énergie comprise entre 0,089 et 1,454 MeV sont émises comme l'illustre la Figure I.6: principalement de 0,089 et 0,658 MeV pour le ^{134}Cs, de 0,205 MeV pour le ^{135}Cs et de 0, 514 MeV pour le ^{137}Cs. Des photons γ, résultant de la désexcitation des noyaux fils baryum (excepté pour le ^{135}Cs) sont aussi générés avec une énergie comprise entre 0,475 et 1,168 MeV, principalement autour de 0,65 MeV.

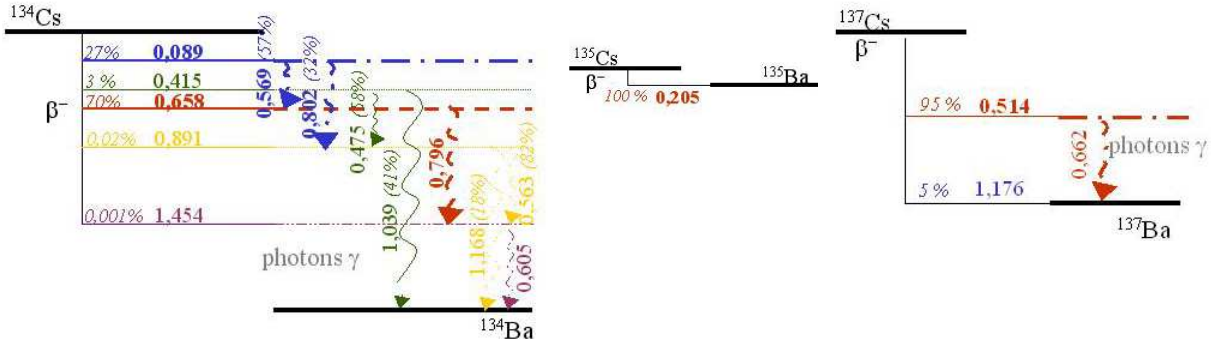


Figure I.6 : Schéma de la désintégration des différents isotopes radioactifs du césium (^{134}Cs, ^{135}Cs, ^{137}Cs) présents dans les solutions de produits de fission [22, 23]. Les énergies des différentes particules sont indiquées en MeV (horizontalement pour les particules β et verticalement pour les rayons γ). Les pourcentages correspondent à la fraction des particules ayant cette énergie par rapport à la totalité des particules émises à partir d'un niveau d'énergie donné. En traits discontinus sont représentés les niveaux d'énergie des noyaux de baryum Ba* excités formés après désintégration β du césium et avant émission γ.

Le césium ^{134}Cs, initialement peu abondant (Tableau I.7) et possédant une durée de vie relativement courte (période de 2 ans), est totalement transformé en baryum dès les premières années suivant le déchargement du combustible (10 ans), comme le montre la Figure I.7. La composition en césium est alors dominée par le ^{133}Cs stable (45%), suivi du ^{137}Cs (43%) et du ^{135}Cs (12%).

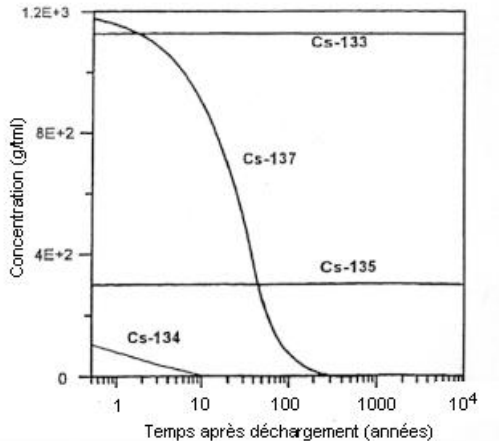


Figure I.7 Evolution de la répartition isotopique du césium dans le combustible après son déchargement [24].

Pendant les 300 premières années, l'énergie des particules β et γ émises est donc approximativement de 0,55 MeV pour le ^{137}Cs (95% de 0,514 MeV) et de 0,65 MeV pour le ^{134}Cs (70% de 0,658 MeV). La radiotoxicité du césium domine alors celle des autres radionucléides présents dans le combustible (à l'exception du Pu qui est cependant éliminé en quasi-totalité dans les solutions de déchets), comme l'illustre la Figure I.8. Après 300 ans de déchargement, le ^{137}Cs a disparu (Figure I.7) et seul subsiste pendant des millions d'années l'isotope radioactif ^{135}Cs qui émet uniquement des particules β d'énergie 0,205 MeV (Figure I.6). La radiotoxicité du césium est alors minoritaire devant celle des actinides mineurs (Figure I.8).

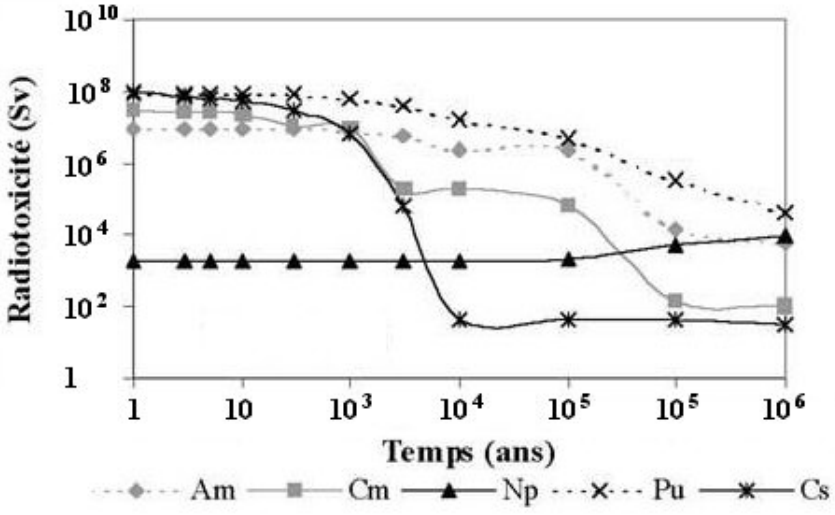


Figure I.8. Evolution de la radiotoxicité du césium et des actinides pour un combustible UOX2 entreposé 4 ans [20].

Les émetteurs β,γ à vie courte ou moyenne (^{134}Cs et ^{137}Cs) sont responsables, avec le strontium, de l'important dégagement de chaleur lors des premières années suivant le déchargement du réacteur, comme l'illustre la Figure I.4. La puissance thermique dégagée spécifique à chaque isotope de césium est, par ailleurs, indiquée dans le Tableau I.6. De par

son abondance, l'isotope ^{137}Cs est le principal émetteur. En effet, pour une tonne d'uranium irradié à un taux de combustion de 33000 MWj/t, sa contribution dans les solutions de produits de fission, atteint 46% de la puissance dégagée par l'ensemble des produits de fission et des actinides après 50 ans de refroidissement [20]. De ce fort pouvoir thermogène (0,28 W/g pour la totalité des isotopes du césium), résulte une limitation du taux d'incorporation du césium dans les matrices de confinement spécifiques de 5% massiques d'oxyde de césium Cs_2O.

II.1.2.2. Le césium, un ion difficile à immobiliser

Le césium, en plus de sa radioactivité, possède, comme tous les alcalins, une forte mobilité dans l'environnement, une solubilité élevée dans l'eau et une grande volatilité à haute température. Cela rend son immobilisation difficile mais primordiale.

La température de fusion de l'oxyde de césium Cs_2O est de 490°C [23]. Au-dessus de cette température, il se décompose avec une perte importante de césium par volatilisation. En effet, comme tous les alcalins, le césium est fortement volatil, en raison notamment de la faiblesse des liaisons entre les ions Cs^+ et O^{2-}. Pour illustrer cela, sont reportées dans le Tableau I.8 les valeurs des enthalpies de formation ΔH (l'opposé de l'énergie de dissociation) des oxydes alcalins. La décroissance de ΔH lorsque la masse de l'alcalin augmente traduit bien le fait que les oxydes alcalins les plus lourds sont les plus volatils (l'énergie nécessaire pour décomposer l'oxyde étant plus faible). Ainsi, le césium et le rubidium sont parmi les plus volatils des alcalins. Cette forte volatilité du césium limite la température d'élaboration des matrices spécifiques de confinement.

Tableau I.8. Enthalpies de formation ΔH ($R + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow 1/2 \cdot R_2O$) à 298 K des oxydes alcalins R_2O [23]. L'évolution de l'enthalpie reflète aussi celle de l'électronégativité du cation alcalin.

Oxydes	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
ΔH (kJ mol^{-1})	-299	-207	-181	-170	-173

A cette tendance à la volatilisation, s'ajoutent aussi sa mobilité élevée dans l'environnement par rapport aux autres radionucléides (Tableau I.5) et une forte solubilité dans l'eau (sous forme d'oxydes [23]).

Enfin, après ingestion dans l'organisme des mammifères, le césium se fixant dans la chair et dans les muscles, présente alors un coefficient de transfert élevé tout au long de la chaîne alimentaire en cas de passage dans la biosphère [25, 26]. De plus, certains végétaux (comme des espèces de champignons comestibles) sont bien connus pour leur capacité à accumuler le césium radioactif, comme cela a été mis en évidence suite à l'accident nucléaire de Tchernobyl [27]. Ce transfert élevé dans la chaîne alimentaire doit aussi être considéré lors de l'estimation de la radiotoxicité du césium.

Par conséquent, une forte volatilité à haute température, une mobilité élevée dans l'environnement, une solubilité importante dans l'eau, un fort pouvoir thermique de ses

isotopes à vie courte et moyenne et une radiotoxicité importante, caractérisent le césium radioactif, possédant d'autant plus un isotope à vie longue. L'ensemble de ses propriétés a conduit les autorités responsables de la sûreté du confinement des déchets de haute activité à envisager l'option de son traitement spécifique.

II.2. L'extraction du césium

La séparation du césium des autres déchets de haute activité constitue la première étape de sa gestion spécifique. Elle a lieu à l'issue du procédé DIAMEX dont l'objectif est de séparer les actinides et les lanthanides des autres produits de fission (Figure I.5). Le césium est alors sous forme de nitrate de césium ($CsNO_3$) dans une solution d'acide nitrique concentré contenant notamment d'autres alcalins possédant des propriétés physico-chimiques proches de celles du césium tels que le rubidium Rb et le sodium Na (paragraphe I.3.1). Par conséquent, la molécule extractante doit posséder une sélectivité exceptionnelle vis à vis du césium dans un milieu acide et une excellente stabilité chimique et radiochimique.

Les molécules de type dialkoxy-calix[4]arène-couronne-6 et calix[4]arène-bis-couronne-6 sont actuellement retenues pour cette séparation [7]. Les calix[4]arènes sont constitués de 4 unités phénoliques (-C_6H_3OH-) reliées entre elles par des groupes méthylène pontants. La mobilité des unités phénoliques autour de ces ponts permet aux calixarènes d'adopter 4 conformations différentes indiquées dans la Figure I.9. Sur ces calixarènes, sont greffés différents groupes fonctionnels au niveau des atomes d'oxygène phénoliques.

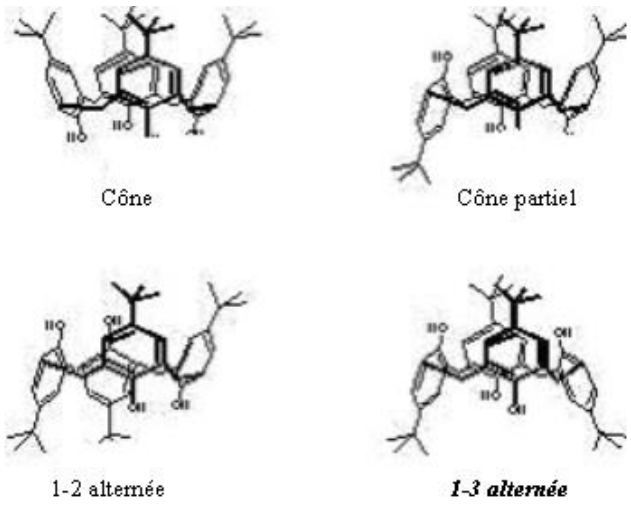


Figure I.9.Les différentes conformations adoptées par les calix[4]arènes [8].

Une ou deux chaînes polyethylène glycol –(CHOH-CHOH)-$_6$ ont été ajoutées, reliant alors ces oxygènes en formant une couronne qui constitue le piège du césium [28, 29]. Pour être efficaces, ces calixarène-couronnes doivent comprendre 6 atomes d'oxygène dans les chaînes glycol et posséder la conformation 1,3 alternée. En effet, une couronne à 6 atomes d'oxygène permet d'obtenir des distances Cs-O voisines de celles qui séparent le Cs de ses 6 molécules d'eau de première couche d'hydratation. De plus, seule la conformation 1,3-

alternée permet de complexer sans grande déformation un cation de si grande taille en aménageant un diamètre suffisant de la couronne. De plus, les groupements alkyl substituant les autres oxygènes phénoliques sont situés dans cette conformation de l'autre côté de la couronne et n'engendrent alors aucune gêne stérique pour l'accès du cation dans la couronne (Figure I.10). Les molécules de type dialkoxy-calix[4]arène-couronne-6 et calix[4]arène-bis-couronne-6 ainsi obtenues possèdent une grande capacité d'extraction du césium, supérieure à 99% [8] même en actif. Diverses molécules appartenant à ces familles sont actuellement à l'étude notamment pour déterminer la nature exacte des groupes alkyl sur les chaînes ou sur les groupes phénoliques à greffer pour améliorer l'efficacité de la séparation [30, 31]. L'ensemble des isotopes du césium sont ainsi extraits.

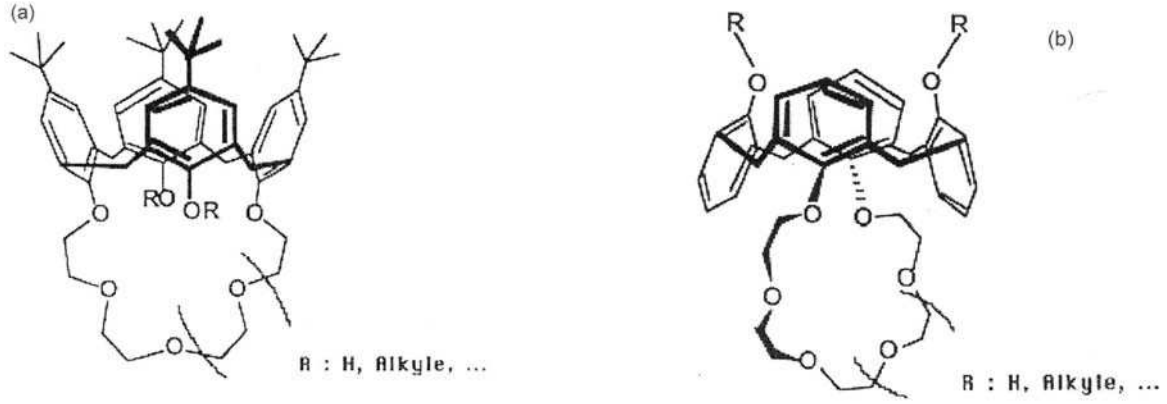


Figure I.10. Conformations cône (a) et (b) 1,3 alternée d'un dialkoxy-calix[4]arène-couronne-6 [32].

Ces calixarènes couronnes présentent une excellente sélectivité pour le césium vis à vis des autres produits de fission (facteur de décontamination supérieur à 100 [32, 33]) mais aussi par rapport au sodium (sélectivité supérieure à 50000 [10, 30]) en milieu acide. Cependant, le rubidium (produit de fission produit en faible quantité, 10 fois moins que le césium, Tableau I.3), possédant des propriétés chimiques extrêmement proches de celles du césium (notamment r_{Cs}^{+}=1,74 Å et r_{Rb}^{+}=1,61 Å en coordinence 8 [21]), est coextrait avec ce dernier [33]. Or les isotopes radioactifs de rubidium sont tous émetteurs β et/ou γ de durée de vie extrêmement courte (quelques jours au maximum) excepté le ^{87}Rb ($T_{1/2}$=4,88 10^{10} ans) lors de leur transmutation en strontium Sr (équation (I.4)). Le pourcentage isotopique du ^{87}Rb est de 70,2% massique , le reste étant le rubidium stable ^{85}Rb (dans le verre à la vitrification, 3 ans de refroidissement et vitrification à 4 ans).

$$^{87}_{37}\mathrm{Rb}^{+} \xrightarrow{\beta} (^{87}_{38}\mathrm{Sr}^{2+})^{*} + \mathrm{e}^{-} \xrightarrow{\gamma} {}^{87}_{38}\mathrm{Sr}^{2+} + \gamma \qquad \textbf{(I.4)}$$

Au stade de cette séparation, seuls subsistent alors dans les solutions de déchets les isotopes stables du rubidium et l'isotope radioactif ^{87}Rb, le strontium n'étant pas co-extrait [23]. Par conséquent, les matrices de confinement devront être aptes à incorporer aussi du rubidium et à terme le strontium provenant de sa décroissance radioactive. Néanmoins, le strontium sera

formé en faibles quantités (pour 1 Cs, 0,07 Sr) à une période où tout le césium radioactif sera déjà transmuté.

La faisabilité de la séparation du césium des autres déchets de haute activité est ainsi démontrée. Elle résulte de la forte capacité d'extraction et de l'excellente sélectivité des molécules calix[4]arènes-couronne-6. Seul le rubidium est coextrait avec le césium par ce procédé qui va générer à terme des traces de strontium par désintégration.

II.3. La transmutation du césium

L'objectif de la transmutation est, rappelons-le, de transformer les radionucléides à vie longue (ici le ^{135}Cs) en noyaux à vie courte ou non radioactifs. Cependant dans le cas du césium, après séparation poussée, les isotopes ^{133}Cs, ^{134}Cs, ^{137}Cs (noyaux radioactifs à vie courte ou moyenne ou non radioactifs) sont aussi présents avec le ^{135}Cs. L'effet d'un bombardement neutronique sur ce mélange d'isotopes à l'aide de neutrons thermiques produits par des réacteurs REP ou RNR dépend alors de la section efficace de capture de chaque isotope. Comme le montre la Figure I.11, les isotopes ^{133}Cs (σ=29 barns) et ^{134}Cs (σ=140 barns) possèdent les plus grandes probabilités de capture et vont ainsi générer du ^{135}Cs, le seul isotope radioactif à vie longue du césium !

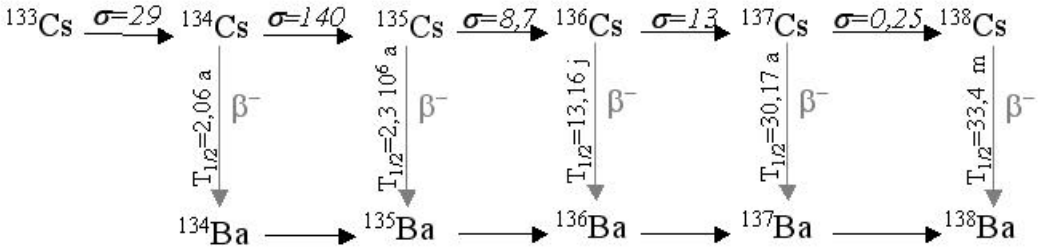


Figure I.11. Chaîne de transmutation des isotopes du césium. σ représente la section efficace de capture de neutrons thermiques exprimée en barns [24].

Le ^{135}Cs risque donc de s'accumuler au cours du bombardement, sa section efficace (σ=8,7 barns) étant inférieure à celle des isotopes à son origine. De plus, le ^{137}Cs possède la probabilité de transmutation la plus faible (σ=0,25 barns) et se transforme alors uniquement par désintégration β. Par conséquent, la vitesse de transmutation du ^{133}Cs et par suite du ^{135}Cs doit rester inférieure au déclin du ^{137}Cs, sans quoi le ^{137}Cs va s'accumuler et provoquer l'échauffement de la cible de transmutation. La transmutation du césium engendre donc une augmentation de la teneur isotopique en ^{135}Cs et ^{137}Cs (les seuls isotopes à forte radioactivité) au cours des premières années de transmutation. C'est seulement, après une très longue période, que la transmutation permettrait de réduire la radiotoxicité du césium. En effet, pour atteindre 99% de la transmutation du césium dans un REP fonctionnant en continu et à puissance maximale, il serait nécessaire d'attendre 323 ans, durée bien supérieure à la durée de vie d'un tel réacteur [20]. C'est pourquoi, un tel procédé n'est pas envisageable sans une séparation isotopique préalable du ^{135}Cs qui serait alors transformé au cours de la

transmutation en ^{137}Cs de durée de vie bien plus courte (Figure I.11). Cette opération lourde, étant donné les fortes émissions radioactives du ^{137}Cs lors d'une telle séparation, n'est actuellement pas envisagée. **La stratégie de référence concernant la gestion spécifique du césium radioactif est donc un conditionnement spécifique, si ce dernier est suffisamment performant [7].**

II.4. Le confinement du césium radioactif

L'objectif de ces recherches est de mettre au point un matériau de conditionnement adapté au césium présentant des performances à long terme accrues par rapport au verre borosilicaté R7T7 dans lequel le césium est actuellement immobilisé avec les autres produits de fission. En effet, ce verre a été choisi pour sa capacité à accueillir toute la diversité des produits de fission, des actinides mineurs et des éléments additionnels. Il n'a donc pas été optimisé pour le confinement spécifique du césium. Par conséquent, les matrices spécifiques pour immobiliser le césium doivent satisfaire à nombreux critères résultant des propriétés propres au césium mais aussi de la faisabilité technique de la synthèse du matériau. Les différents points à considérer lors du choix d'une matrice de confinement pour le césium sont alors les suivants :

- ***Une bonne capacité d'accueil du césium et de son fils le baryum*** (équation (I.3)). Il s'agit notamment d'éviter la formation de phases secondaires de faible durabilité chimique concentrant le césium. **Le taux d'insertion visé est de 5 % massiques d'oxyde de césium**, cette limitation résultant, comme nous l'avons vu précédemment, du fort pouvoir thermogène du césium. Au-delà de cette gamme de concentration, la température au cœur de la matrice dépasserait 500°C ce qui entraînerait des difficultés à l'entreposage ou au stockage (nécessité de refroidissement important...) [34]. En raison des risques d'élévation de température, la matrice doit aussi posséder une **forte stabilité thermique**, c'est-à-dire ne pas présenter de changement structural dans le domaine de température de stockage et posséder un coefficient de dilatation assez faible afin de réduire les risques de fracturation. De plus, la matrice doit accueillir non seulement le césium (r_{Cs}^{+} (8)=1,74 Å)[1] et le baryum (r_{Ba}^{2+} (8)=1,42 Å)[1] mais aussi le **rubidium** (r_{Rb}^{+} (8)=1,61 Å)[1], coextrait lors de la séparation du césium, et quelques traces de **strontium** (r_{Sr}^{2+}(8)=1,26 Å)[1] issues de la désintégration du rubidium radioactif [21]. Ces différents cations sont de grande taille, particulièrement le césium qui est le plus gros cation de la classification périodique, ce qui limite le choix des matrices cristallines susceptibles de pouvoir les accueillir.
- ***Une excellente durabilité chimique*** à long terme, c'est-à-dire sur des millions d'années. Cette propriété, qui reflète la très faible tendance de la matrice à se solubiliser dans l'eau, limite les risques de relâchement du césium vers la biosphère. La durabilité chimique d'une matrice est évaluée à l'aide de tests de lixiviation qui permettent de déterminer sa

[1] Les valeurs des rayons ioniques correspondent à la coordinence 8.

capacité de rétention en différents éléments (majeurs ou mineurs) mais aussi les mécanismes d'altération et de passivation mis en jeu ainsi que les lois cinétiques associées permettant de prédire son comportement à long terme. Dans le cadre d'un conditionnement spécifique du césium, un gain d'environ deux ordres de grandeur par rapport au verre R7T7 est exigé pour que la matrice soit retenue. Le taux de lixiviation du césium contenu dans un verre non actif de même composition que le verre R7T7, lors d'un test en soxhlet à 100°C (renouvellement permanent d'eau pure), est de 1 $g.m^{-2}j^{-1}$ le 1^{er} jour puis diminue pour atteindre 2. 10^{-2} $g.m^{-2}j^{-1}$ au bout d'un an [35]. D'autre part, dans des conditions particulières d'altération en milieu confiné, plus représentatives d'un environnement géologique, la vitesse d'altération du verre diminue très fortement au cours du temps, à des valeurs inférieures à 10^{-4} $g.m^{-2}j^{-1}$ (90°C). Ces valeurs nous serviront de référence par la suite pour évaluer les performances des matrices spécifiques envisagées.

- ***Une bonne stabilité sous auto-irradiation β et γ provenant de la désintégration du césium***. Ces irradiations engendrent généralement l'échauffement du matériau et la création de défauts électroniques ainsi que structuraux via l'excitation, l'ionisation du matériau et des chocs ballistiques. Les mécanismes de ces effets d'irradiation sont développés dans le chapitre V. La matrice doit conserver au cours du temps ses performances, notamment en terme de rétention du césium et de durabilité chimique, malgré les dégâts induits.
- ***Une bonne tenue mécanique*** pour faciliter le transport du matériau et limiter la dispersion du césium dans la biosphère. Une bonne densification du matériau est particulièrement recherchée pour réduire la surface d'échange avec l'environnement.
- ***Un procédé d'élaboration nucléarisable*** avec un nombre d'étapes limité à un coût raisonnable. Le césium étant labile et volatil impose de plus d'autres critères d'élaboration. La volatilité du césium limite le traitement thermique en température et en durée de la synthèse de la matrice. De plus, le césium a tendance à former des phases parasites hydrosolubles. Par conséquent, la première étape est d'obtenir une matrice monophasée ayant incorporé la totalité du césium introduit.

Au cours de ces dernières années, différentes matrices, vitreuses ou cristallines, ont été envisagées pour confiner spécifiquement le césium. Certes, certaines des ces recherches ont été incitées par la loi Bataille mais d'autres, notamment celles menées aux Etats-Unis, ont été effectuées afin d'augmenter la concentration des autres déchets de haute activité dans les matrices vitreuses ou tout du moins afin d'éviter un refroidissement du colis lors des premières années de stockage; le césium radioactif possédant un fort pouvoir thermique [36]. Les Américains ont alors envisagé de valoriser le césium comme source de rayons γ (sur le même principe que le ^{60}Co) [37]. Nous avons regroupé ces matrices spécifiques en 3 familles dont les propriétés sont décrites par la suite: les silicates, les phosphates et les titanates.

II.4.1. Les matrices silicatées

Au sein des matrices silicatées susceptibles de confiner le césium, il est possible de distinguer les matrices vitreuses et les matrices cristallines. L'avantage des matrices vitreuses réside essentiellement dans le fait que le procédé de vitrification est bien connu, comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas du confinement des déchets nucléaires de haute activité non séparés (verre R7T7 en France). En revanche, des analogues naturels aux phases cristallines silicatées existent, dans certains cas, laissant ainsi présager de leurs potentialités importantes pour confiner le césium.

II.4.1.1. Les matrices vitreuses

Une étude bibliographique nous indique que deux types de verres ont été envisagés pour confiner des quantités importantes de césium: des aluminosilicates et des borosilicates de zinc.

Des verres d'aluminosilicates de calcium ont été étudiés car ils contiennent des proportions élevées d'oxydes SiO_2 et Al_2O_3 tous deux augmentant la durabilité chimique mais aussi du calcium afin de faciliter la fusion et l'obtention des verres. Différentes compositions ont été préparées avec des teneurs en césium comprises entre 3 et 10% massique (Cs_2O), en baryum comprises entre 0 et 17,74% massique (BaO) et en rubidium comprises entre 0 et 2,06% massique (Rb_2O). Ces verres relativement réfractaires (étant donné l'absence de B_2O_3 et de Na_2O dans les compositions) sont élaborés à plus haute température que le verre R7T7, entre 1400 et 1600°C, par fusion (3 heures). Malgré cette température élevée, la perte relative en césium reste inférieure à 5% massiques. De plus, ces verres sont homogènes avec une température de transition vitreuse T_g (autour de 800°C) supérieure à celle du verre R7T7 (550°C). Ces verres auront donc peu tendance à la cristallisation et à la séparation de phase au cours du stockage, ce qui évite la formation de phases secondaires pouvant être de faible durabilité chimique. Cependant, des tests de durabilité chimique réalisés sur ces verres, montrent uniquement un gain d'un ordre de grandeur par rapport au verre R7T7 (vitesse initiale d'altération V_0 comprise entre 0,2 et 0,6 $g.m^{-2}j^{-1}$ de Cs contre 1 $g.m^{-2}j^{-1}$ pour le verre R7T7, à 100°C) [38].

Des verres de borosilicates contenant du zinc ont été également étudiés car l'oxyde de zinc accroît comme l'alumine la durabilité chimique des verres [39, 40]. Ainsi, des verres contenant jusqu'à 20% massique d'oxydes de césium et de baryum ont été synthétisés par voie sol-gel suivi d'un traitement thermique de 24 heures à 700°C (frittage du précurseur) pour limiter la volatilisation du césium. Il a été montré que l'incorporation de zinc engendre ainsi une diminution de la lixiviation d'un facteur supérieur à 5. Toutefois, afin d'éviter des problèmes de dévitrification, la teneur en ZnO dans le verre ne doit pas excéder 5%. Par conséquent, des verres de borosilicates de zinc chargés jusqu'à 20 % massiques en oxyde de césium ont pu être préparés et présentent un gain d'un facteur 15 (au lieu d'un facteur 100

recherché) en durabilité chimique par rapport au verre R7T7. Par ailleurs, une telle concentration de césium n'est pas souhaitable en raison du pouvoir thermogène du césium.
Par conséquent, ces matrices vitreuses à base de silicates peuvent accueillir une forte concentration en césium sans perte importante de césium par volatilité lors de l'élaboration. Cependant, le gain obtenu par rapport au verre R7T7 en terme de durabilité chimique n'est pas suffisant pour que ces matrices soient retenues pour le confinement spécifique du césium.

II.4.1.2. Les matrices cristallines

Les aluminosilicates de formule $CsAlSiO_4$, $CsAlSi_5O_{12}$ et $CsAlSi_2O_6$, de structure proche des zéolites, ont été particulièrement étudiés. Notamment, la pollucite ($CsAlSi_2O_6$) a retenu l'attention car elle est le seul minéral naturel à contenir le césium en tant qu'alcalin majoritaire, ce qui laisse présager d'une excellente tenue chimique dans un environnement géologique [41].

La pollucite appartient à la famille de la leucite ($KAlSi_2O_6$) et de la néphéline ($NaAlSi_2O_6$). Sa structure cristallographique est cubique (groupe d'espace Ia3d) [42]. Elle est constituée de tétraèdres (SiO_4) et $(AlO_4)^-$ reliés entre eux par les sommets, formant des anneaux de 4, 6 ou 8 tétraèdres définissant des cages. Les alcalins (Cs, Na, K) s'insèrent dans les tunnels formés des anneaux à 6 tétraèdres pour compenser la charge négative du squelette (tétraèdres $(AlO_4)^-$) et possèdent alors une coordinence 12 [43]. La pollucite peut contenir 40% massiques de césium mais uniquement 10% de baryum (au-delà de cette teneur, la formation d'une phase secondaire $BaAl_2O_4$ est observée). Cette limite d'incorporation du baryum dans la structure de la pollucite résulte d'un problème de compensation de charge (Ba^{2+}) non assurée dans ce matériau pour des teneurs élevées en BaO plutôt que d'un problème de rayon ionique. En effet, le rayon ionique de l'ion Ba^{2+} ($^2r_{Ba}{}^{2+}$=1,61 Å [21]) est voisin de celui de K^+ ($r_K{}^+$=1,64 Å [21]) qui forme pourtant la leucite [14, 44]. Néanmoins, étant donné que le taux visé d'incorporation de césium radioactif est de 5 massiques de Cs_2O, la totalité du baryum issue de la désintégration pourra être insérée dans la pollucite. La pollucite peut aussi accueillir le rubidium [45]. Par ailleurs, des métaux de transition peuvent substituer partiellement ou complètement l'aluminium tels que Fe, Mn, Co, Ni [46] [47]. Le fer présente notamment l'avantage de pouvoir changer de degré d'oxydation lors de la transmutation du césium, à l'opposé de l'aluminium. La mobilité du césium dans une telle structure ouverte est limitée par la barrière de potentiel induite par les anneaux constitués de 6 tétraèdres Ti/AlO_4 séparant les différents sites du césium [44].

Plusieurs procédés de synthèse de la pollucite de composition $CsAlSi_2O_6$, ont été reportés dans la littérature : la voie céramique (frittage d'oxydes à 1200°C [48]), la voie sol-gel (frittage d'un sol entre 1050 et 1400°C [45, 46]), des synthèses hydrothermales (entre 100

[2] Les rayons ioniques sont donnés pour une coordinence 12.

et 350°C sous 49 Mpa [49, 50] suivies d'un traitement thermique entre 1450 et 1550°C) et la voie 'argile' (imprégnation d'une argile par une solution de césium et chauffage entre 900 et 1200°C [48, 51]). Quel que soit le procédé de synthèse utilisé, la pollucite est rarement obtenue monophasée avec une bonne densification sans volatilisation du césium [52]. En effet, la pollucite est souvent associée aux autres aluminosilicates de césium $CsAlSiO_4$, $CsAlSi_5O_{12}$ [45, 48]. La formation de $CsAlSi_5O_{12}$ résulterait de la volatilisation d'une partie du césium sous la forme de $CsAlO_2$. Quant à $CsAlSiO_4$, il s'agirait d'une phase métastable se convertissant par la suite en pollucite [48]. Les échantillons monophasés de pollucite possèdent une densité relativement faible autour de 2-3 $g.cm^{-3}$ résultant d'une porosité élevée pouvant atteindre 40% [49-51]. Néanmoins, la température de fusion de la pollucite est supérieure à 1900°C, ce qui laisse envisager une bonne stabilité thermique pour cette matrice qui possède de plus un faible coefficient de dilatation thermique (de l'ordre de 15. 10^{-7} C^{-1}) [42, 48, 49].

La durabilité chimique de ces différentes pollucites a été évaluée. Cependant une grande disparité des résultats rend la comparaison relativement difficile avec d'autres matrices. Elle résulte notamment des conditions opératoires qui sont sans cesse différentes suivant les auteurs mais aussi des conditions de normalisation de la vitesse de dissolution qui est effectuée soit à partir de la surface géométrique ($S_{géo}$) ou de la surface spécifique (S_{BET}, Surface spécifique Brunauer, Emmett, Teller) des échantillons de céramiques. De façon générale, la comparaison de la résistance à la lixiviation se heurte toujours à cette difficulté, et ce d'autant plus que le matériau est poreux car ces vitesses normalisées peuvent alors différer de 5 ordres de grandeur. En tout cas, la vitesse ramenée à la surface géométrique est toujours une valeur majorante de la vitesse de dissolution. En effet, la vitesse d'altération de la pollucite au bout de 7 jours mesurée à partir du relargage du césium est de 3,15 $g.m^{-2}j^{-1}$ ($S_{géo}$) ou de 7,93 10^{-5} $g.m^{-2}j^{-1}$ (S_{BET}) en soxhlet à 90°C [50] pour une pollucite $CsAlSi_2O_6$et de 1 $g.m^{-2}j^{-1}$ ($S_{géo}$) pour $CsFeSi_2O_6$ [46]. Dans l'ensemble, les différents auteurs s'accordent pour dire que la durabilité chimique de la pollucite est supérieure de 3 ordres de grandeur à celle des verres silicatés [53].

La résistance sous auto-irradiation de la pollucite $CsAlSi_2O_6$ a été étudiée en introduisant du césium radioactif dans la matrice. Notamment, un échantillon de pollucite a été chargé, in situ, à 12% en ^{134}Cs par transmutation du ^{133}Cs contenu dans la pollucite dans un réacteur pendant 3 mois (fraction de l'isotope par rapport à la totalité du Cs, le reste est constitué de ^{133}Cs et probablement de ^{135}Cs, étant donné la section efficace de capture neutronique du ^{134}Cs, Figure I.11) [14]. Après 2 années de désintégration (suivant la sortie du réacteur) du ^{134}Cs ($\approx T_{1/2}$, 6% de la totalité du césium transmuté), une légère augmentation de la densité de la pollucite (0,8 %) a été observée sans changement appréciable de paramètres de maille, ainsi qu'une faible diminution de la durabilité chimique [14]. Deux autres études ont été également menées sur l'auto-irradiation de la pollucite produite par l'isotope ^{137}Cs. La première étude a été effectuée sur un échantillon de pollucite dopé à 0,035 fraction molaire de

^{137}Cs et analysé 16 ans après sa synthèse, possédant alors 0,012 de Ba issus de la désintégration du ^{137}Cs [44]. Pour une dose absorbée de 6,3. 10^7 Gy (10^{18} β/g), un léger gonflement de la maille élémentaire (augmentation du volume de 0,5 à 1 %) et une augmentation du désordre structural, en particulier autour des ions Cs^+, ont été mis en évidence. Hess et al [44] attribuent ces effets à une accumulation de défauts ponctuels dont la nature ou l'origine (collisions ballistiques, ionisations, voir chapitre V...) n'est pas explicitée. Ces défauts seraient également responsables d'une augmentation de la mobilité du césium et de la diminution de la durabilité chimique. L'accumulation de ces défauts engendrerait à terme l'amorphisation de la pollucite qui, par comparaison avec des zéolites, serait plutôt bénéfique. Elle entraînerait une diminution de la diffusion du césium, la structure étant alors moins ouverte. La seconde étude a été menée sur une source de ^{137}Cs âgée de 20 ans constituée de pollucite [53]. La fraction de ^{137}Cs et de ^{137}Ba, noyau fils, est proche de celle de l'échantillon analysé décrit précédemment. Une analyse au Microscope Electronique à Transmission (MET) montre que la pollucite est restée homogène. Aucune nouvelle phase due à une ségrégation éventuelle du baryum n'a été mise en évidence [53]. Il est relativement difficile de conclure sur la résistance de la pollucite à l'auto-irradiation à partir de ces premiers résultats relativement nuancés. En effet, ils montrent que les propriétés structurales et physico-chimiques de la pollucite sont affectées par la désintégration du césium radioactif, ce qui néanmoins, ne conduirait pas à terme à une diminution de la rétention du césium, si la structure devient amorphe.

Par ailleurs des vitrocéramiques à base de pollucite ont été préparées dans le système ternaire SiO_2-Al_2O_3-Cs_2O afin de bénéficier des performances de la pollucite (matériau réfractaire de haute stabilité thermique et de bonne durabilité chimique) et de l'absence de porosité dans le verre, ce qui constitue le point faible des céramiques de pollucite [42, 54]. Ces vitro-céramiques, très réfractaires, sont générées par fusion-trempe (1900°C) suivie d'un traitement thermique de dévitrification contrôlée (1000-1600°C), dans un domaine de composition entre 20 et 70% de SiO_2, 20-50% d'Al_2O_3 et 10-35% de Cs_2O massiques. D'abord la mullite (3 Al_2O_3-2SiO_2) cristallise puis la pollucite, à condition que la composition initiale du verre soit supérieure à 15% de Cs_2O. Ces vitrocéramiques ont une durabilité chimique supérieure de 2 ordres de grandeur à celles des verres borosilicatés dans des conditions hydrothermales à 300°C [42, 54]. Néanmoins la température d'élaboration de ces vitrocéramiques est trop haute (1900°C) pour que ce procédé soit industrialisé. De plus, une telle concentration de césium radioactif (15%) soulève la question de la charge thermique et de la température élevée en cœur du colis (dépendant de la géométrie et de la conductivité thermique du silicate).

Les autres aluminosilicates $CsAlSiO_4$, $CsAlSi_5O_{12}$ ont aussi été envisagés dans le cadre du conditionnement spécifique du césium.

$CsAlSi_5O_{12}$ peut être obtenu par voie sol-gel (frittage à 1400°C [55]) ou par simple traitement thermique (1200°C) de zéolites utilisées pour la séparation du césium des autres

déchets de haute activité aux Etats-Unis [56, 57]. Cette phase présente une excellente durabilité chimique, qui est supérieure à celle de la pollucite en milieu acide en raison de son fort rapport Si/Al [55] (ainsi à pH=1 et à température ambiante, sa vitesse d'altération est de 6,5 10^{-4} $g.m^{-2}j^{-1}$ au bout de 50 jours contre 2,5 10^{-4} $g.m^{-2}j^{-1}$ pour la pollucite). Néanmoins, son comportement en lixiviation, certes meilleur en mode soxhlet à 100°C dans de l'eau, devient similaire à celui de la polucite à plus haute température. En revanche, la durabilité chimique de la pollucite est supérieure en milieu riche en alcalins (NaCl et KCl) [55, 56, 58]. Par conséquent, les milieux de stockage étant plutôt riches en alcalins, la pollucite de plus grande stabilité sera préférée à la phase $CsAlSi_5O_{12}$.

$CsAlSiO_4$ est facilement obtenu à l'état monophasé à partir de kaolinite, ce qui n'est pas le cas par les autres voies de synthèse détaillées précédemment pour la pollucite [45, 59]. En effet, les traitements thermiques de densification du matériau $CsAlSiO_4$ engendrent la formation de la pollucite et de $CsAlSi_5O_{12}$. $CsAlSiO_4$ possède une très faible durabilité chimique quelles que soient les conditions de lixiviation étudiées. En effet ce matériau est facilement altéré en pollucite en relâchant l'excédent de césium en solution [45, 59, 60].

Cette étude bibliographique montre que la pollucite est la phase la plus stable des matrices cristallines aluminosilicatées riches en césium. Elle possède en effet une bonne stabilité chimique et thermique (très réfractaire), une grande durabilité chimique et une résistance élevée à l'auto-irradiation β, γ avec une forte capacité d'accueil du césium. Néanmoins, cette phase présente une importante porosité pouvant à long terme favoriser la dispersion du césium dans l'environnement par lixiviation. De plus, la pollucite $CsAlSi_2O_6$, ne contient pas d'éléments susceptibles de se réduire et d'assurer ainsi la compensation de charge lors de la transmutation du césium en baryum (équation (I.3)). En outre, il est relativement difficile d'obtenir cette phase monophasée. Par conséquent, la pollucite ne constitue pas à l'heure actuelle une matrice envisageable pour le confinement du césium radioactif. Néanmoins, la possibilité de préparer des vitrocéramiques à base de pollucite permettant de bénéficier des qualités intrinsèques de la pollucite au sein d'une matrice non poreuse a été démontrée. Cependant, l'obtention des verres du système SiO_2-Al_2O_3-Cs_2O, précurseurs de ces vitro-céramiques, nécessite des températures extrêmement élevées (≥ 1950°C) en raison de leur très fort caractère réfractaire. De telles températures ne sont bien sûr pas envisageables en environnement nucléaire.

II.4.2. Les matrices phosphatées

De la même façon que pour les matrices silicatées, des verres et des céramiques phosphatés ont été envisagés pour confiner le césium.

II.4.2.1. Les matrices vitreuses

Des verres de phosphate de fer (contenant éventuellement du plomb) ont été étudiés, notamment par les Américains, pour confiner le césium extrait sous la forme de chlorure CsCl. En effet, les verres borosilicatés ne conviennent pas en raison de la séparation de phase engendrée au sein du verre par de tels déchets (chlorures).

Ces verres de phosphate de fer (40% mol. de Fe_2O_3 et 60% mol. de P_2O_5 [37]) sont fondus pendant 1-2 heures vers 950°C, soit 200°C au-dessous de la température de fusion des verres nucléaires borosilicatés. A cette température, aucune volatilisation du césium n'est observée [36, 61]. De plus, bien que la durabilité des verres de phosphates soit généralement considérée comme médiocre [61, 62], elle s'avère relativement bonne pour les verres de phosphate de fer. En effet, le fer permet d'augmenter la durabilité chimique et diminue aussi la tendance à la cristallisation de ces verres. Le césium peut être incorporé dans ces verres à hauteur de 30 % molaires (Cs_2O) sans que leur durabilité soit affectée, cette dernière étant notamment d'un ordre de grandeur supérieure à celle des verres borosilicatés actuels [36, 61]. Ces verres peuvent être également synthétisés par frittage (700°C) sans passer par la fusion [63]. Ce procédé basse température permet notamment d'éviter les problèmes de corrosion des fours métalliques ou céramiques qui sont bien connus lors de la fusion des verres phosphatés [62].

Bien que ces verres constituent une amélioration par rapport aux verres borosilicatés utilisés actuellement, en particulier au niveau de la température nécessaire à leur élaboration, le gain en terme de durabilité chimique (seulement un ordre de grandeur) n'est pas suffisant pour que ce type de verre soit envisagé comme matrice spécifique pour le conditionnement du césium.

II.4.2.2. Les matrices cristallines

- *Les apatites et les rhabdophanes*

Des matrices de structure apatite ont été envisagées pour le confinement spécifique du césium car elles se révèlent par ailleurs performantes pour le confinement des actinides mineurs (dans le site de la terre rare telle que $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$) ou de l'iode ($Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$) [7]. De plus, il existe des apatites naturelles de type $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$ qui présentent une durabilité chimique élevée en milieu aqueux ou alcalin, qui sont stables thermiquement (conductivité thermique 0,17 $Wm^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ entre 20 et 800°C [34]) et qui résistent aux dégâts d'irradiation (incorporation de radionucléides émetteurs α naturels). Par ailleurs, des apatites présentes dans les réacteurs nucléaires naturels d'Oklo (Gabon) ont vraisemblablement incorporé du césium au moment des réactions nucléaires que l'on retrouve actuellement sous forme de baryum [64]. Ce dernier point peut laisser présager d'une bonne tenue à long terme des apatites renfermant du césium radioactif.

Le terme apatite désigne une famille de composés de formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où Me représente généralement un cation divalent (Ca^{2+}, Ba^{2+}), XO_4 un groupement trivalent (phosphate PO_4^{3-}) et Y un anion monovalent (F^-, Cl^-). En raison de l'existence de lacunes anioniques et cationiques au sein de la structure et de nombreuses substitutions couplées [20], ce type de phase est susceptible d'accueillir de nombreuses espèces de degrés d'oxydations divers. Les apatites cristallisent dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6_3/m$). Leur structure est constituée de tétraèdres XO_4 qui délimitent deux types de tunnels I et II occupés par les cations Me. Plusieurs formulations ont été étudiées pour l'insertion du césium dans le site Me de l'apatite, pouvant être décrites par $Cs_xA_{(10-2x)}Nd_x[(PO_4),(SiO_4)]_6(F,O)_2$ avec $A=Ca^{2+}$, Ba^{2+}, Pb^{2+}, correspondant à une concentration comprise entre 4 et 11% massiques de césium [20]. Cette étude a fait l'objet d'une thèse au cours de laquelle de nombreuses formulations et synthèses ont été testées [20]. Cependant, quel que soit le procédé de synthèse mis en oeuvre, le matériau obtenu est toujours polyphasé et le césium se trouve préférentiellement localisé dans des phases secondaires, le plus souvent de faible durabilité chimique. Cela résulte vraisemblablement de la taille élevée du césium engendrant d'importantes contraintes stériques de la structure apatite et limitant alors son introduction. Par conséquent, ces résultats ont conduit à l'abandon des études sur l'apatite en tant que matrice spécifique de confinement du césium.

La rhabdophane de formule $CaCsNd(PO_4)_2$ est une des phases secondaires renfermant du césium qui s'est formée facilement lors des essais de synthèse des apatites au césium. Elle a été alors envisagée en tant que matrice spécifique de césium. Sa formule générale est $ABC(XO_4)_2$ dans laquelle le site A peut accueillir les ions monovalents K^+, Rb^+ et Cs^+, le site B les ions divalents Sr^{2+} et Eu^{2+}et le site C des ions lanthanides trivalents, X pouvant être P, V ou As [20]. La rhabdophane cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6_222$). Sa structure est constituée de chaînes (B-C)-PO_4-(B-C) selon l'axe c reliées entre elles par 4 tétraèdres PO_4. Ces rubans aménagent des tunnels selon l'axe c dans lesquels s'insère notamment le césium en coordinence 8. La synthèse de cette matrice $CaCsNd(PO_4)_2$ est actuellement en cours d'optimisation. Les premières élaborations par voie céramique (frittage d'oxydes à 1000°C) ont conduit à un matériau polyphasé contenant notamment une phase secondaire incorporant 20% du césium initial de faible durabilité chimique. Actuellement, une méthode sol-gel est envisagée pour améliorer l'homogénéité du matériau. La rhabdophane possède une bonne durabilité chimique : sa vitesse d'altération est estimée à 10^{-2} $g.m^{-2}j^{-1}$ à l'ambiante. Cependant, sa stabilité sous irradiations βγ et la possibilité d'incorporer le baryum au sein de sa structure n'ont pas été étudiées.

Par conséquent, ces différents résultats nous montrent que les apatites ne peuvent pas être envisagées aujourd'hui comme matrices de conditionnement spécifique du césium (cation de trop grande taille pour être inséré dans cette structure). Une autre matrice de confinement du césium à base de phosphate, la rhabdophane, a été étudiée. Une

optimisation du procédé de synthèse reste à conduire pour conclure définitivement sur ses potentialités.

➢ *Les phosphates de zirconium et de césium de type NZP ($CsZr_2(PO_4)_3$)*

Les matrices dites NZP portent cette appellation en raison de la formule $NaZr_2(PO_4)_3$ du phosphate de sodium et de zirconium représentant le composé le plus connu de la famille. Leur formule générale est $[M_1^{'}][M_2^{''}][A_2^{VI}][B_3^{IV}]O_{12}$ avec une grande quantité de substitutions possibles sur les sites M, A et B. La structure cristalline appartient au groupe d'espace R2c. Dans le cas de NZP, elle est constituée de tétraèdres PO_4^{3-} (B_3=P) liés par leurs sommets à des octaèdres ZrO_6^{8-} (A_2=Zr). Le réseau tridimensionel est construit à partir d'unités de base $(Zr_2P_3O_{12})^-$ formant des chaînes le long de l'axe c et reliées entre elles par des tétraèdres PO_4^{3-}. Deux types de cavités constituant les sites M_1 et M_2 sont alors aménagés: le site M_1, généralement occupé par des alcalins (tels que Cs) en coordinence 8, est situé dans ces chaînes tandis que le site M_2, le plus souvent vide, est localisé entre ces chaînes [65]. La matrice NZP a tout d'abord été étudiée pour confiner l'ensemble des déchets de haute activité issus du retraitement car elle peut accueillir près des 2/3 de la classification périodique. Lors de cette immobilisation, une phase secondaire de formule $CsZr_2(PO_4)_3$ (CsZP) et de structure similaire à NZP a été mise en évidence [66]. C'est pourquoi la phase CsZP a ensuite été envisagée pour confiner spécifiquement le césium. Actuellement, d'autres matériaux avec $M_1^{'}$=Ba ou Sr et A_2=Zr ou Ti ont été obtenus monophasées [67, 68]. Cependant, des matériaux de type NZP incorporant à la fois Cs, Ba, Rb, Sr n'ont pas, à notre connaissance, été synthétisés. Or, l'obtention de solutions solides n'est possible que si la différence de rayon ionique entre 2 cations présents dans le site M_1 n'est pas trop élevée, ce qui soulève la question de Cs et Ba [69].

$CsZr_2(PO_4)_3$ peut être synthétisé par différents procédés: voie céramique (frittage d'oxydes entre 800-1350°C), voie sol-gel (frittage du gel entre 800-1000°C [69, 70]), synthèse hydrothermale (200-300°C plusieurs jours) [65] et enfin un traitement thermique d'un extractant du césium, le γ-ZrP, aussi envisagé par les Américains parallèlement aux zéolites [65, 71]. Les échantillons de CsZP obtenus sont relativement denses (d=3,6 $g.cm^{-3}$, environ 90% de la densité théorique) [69] et possèdent un faible coefficient de dilatation (de l'ordre de 5. 10^{-6} K^{-1}) [50, 68]. CsZP présente aussi une relativement bonne durabilité chimique. En effet, sa vitesse d'altération est de 0,2 $g.m^{-2}j^{-1}$ ($S_{géo}$) lors de tests soxhlet à 100°C avec de l'eau sur 7 jours. Elle demeure faible lors de tests en conditions hydrothermales [50, 69, 72].

Par conséquent, la matrice CsZP présente une bonne stabilité thermique, une densification élevée mais actuellement seulement un gain d'un ordre de grandeur en terme de durabilité chimique par rapport au verre R7T7. De plus, l'aptitude de cette matrice à accueillir le césium et le baryum (produit de décroissance) simultanément

n'est pas établie pour l'instant. C'est pourquoi , cette matrice fait encore l'objet de recherches en France notamment pour améliorer sa durabilité chimique [7].

II.4.3. Les matrices titanates

Les études menées sur les phases titanates pour le confinement spécifique du césium concernent essentiellement les phases de type hollandite. La formule générale de la hollandite est $A_2B_8O_{16}$ dans laquelle les cations A peuvent être notamment le césium, le rubidium et le baryum et les cations B regroupent le titane, l'aluminium, le fer... Ce type de matrices, en particulier celles pour lesquelles A=Ba,Cs et B=Al,Ti, a été largement étudié par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) dans le cadre du SYNROC. Il s'agit d'une céramique constituée de plusieurs phases telles que la hollandite, la perovskite, la zirconolite et le rutile, dédiée dans le passé au confinement de l'ensemble des déchets de haute activité comme les verres borosilicatés actuels (matrice non spécifique). La hollandite constituait, dans ce cadre, la phase d'accueil du césium et du rubidium. La hollandite est actuellement envisagée comme matrice spécifique du césium par les Australiens et par le CEA en France. En effet, elle peut incorporer plus de 5% massiques d'oxyde de césium et possède une durabilité chimique supérieure de 2 ordres de grandeur par rapport à celle des verres borosilicatés [8]. Par ces quelques propriétés, cette matrice semble donc prometteuse pour le confinement spécifique du césium. C'est cette phase que nous avons choisie d'étudier dans cette thèse. Les différentes caractéristiques de la hollandite sont détaillées dans le chapitre II.

Une fois la matrice d'accueil du césium choisie, reste à définir le colis et le milieu de stockage définitif. Les recherches menées sur ces derniers points sont brièvement décrites dans l'annexe I.

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE I

Les déchets de haute activité issus du retraitement du combustible nucléaire usagé, constitués des produits de fission (Cs, Sr...) et des actinides mineurs (Am, Cm, Np) sont responsables de l'essentiel de la radioactivité des déchets générés au cours du cycle électronucléaire. En France, l'ensemble de ces déchets est actuellement confiné dans un verre borosilicaté (R7T7) dans l'attente d'une décision ultime de leur gestion à long terme qui devrait avoir lieu en 2006. Cette décision devra résulter des nombreuses recherches effectuées dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 concernant la gestion spécifique des radionucléides à vie longue et notamment, en ce qui nous concerne, du césium (isotope ^{135}Cs). Deux alternatives ont été envisagées dans le cas du césium, sa transmutation en éléments stables ou à vie courte, et son confinement dans des matrices spécifiques hautement durables (excellente tenue à la lixiviation et à l'auto-irradiation, stabilité chimique et thermique...). La séparation du césium de l'ensemble des déchets de haute activité, qui est une étape préliminaire obligatoire, est possible à l'aide de molécules calixarènes-couronnes. La présence des différents isotopes du césium dans les déchets rend peu réaliste la possibilité de la transmutation. En effet, elle engendrerait lors des premières années la formation de l'isotope de durée de vie la plus longue (^{135}Cs), étant donné la section efficace neutronique de chaque isotope du césium. Il serait donc nécessaire de transmuter le césium pendant plusieurs centaines d'années pour atteindre cet objectif. Par conséquent, la seule alternative viable pour une gestion spécifique du césium est son confinement dans une matrice hautement durable. De nombreuses phases susceptibles d'accueillir le césium, qu'elles soient vitreuses ou cristallines, ont été envisagées. Les matrices vitreuses ne semblent pas présenter des performances satisfaisantes pour le confinement spécifique du césium, notamment en terme de durabilité chimique, bien que de par leur nature, elles présentent de nombreux avantages, en particulier une grande souplesse structurale (accueil d'impuretés du retraitement) et le procédé de fabrication le moins contraignant en milieu actif. Parmi les matrices cristallines, les apatites et la pollucite ne peuvent guère être retenues en tant que telles, l'une ayant peu d'affinité pour le césium et la seconde étant trop poreuse. Seules, la rhabdophane, le CsZP et la hollandite répondent aux critères définis pour le confinement spécifique du césium. Aucune de ces céramiques constitue à l'heure actuelle une matrice confirmée. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude sur la matrice hollandite.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

[1] *Journal Officiel du 1er janvier 1992*, 10 (1992).
[2] Le siècle du nucléaire, Dossier 2003-2100, *Science &Vie* **225** (Décembre 2003).
[3] J. L. Vignes, G. Andre, F. Kapola, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux & matériaux*, Union des physiciens Société Française de Chimie, pp.315-328 (1997-1998).
[4] C. Lewiner, *Les centrales nucléaires*, Que sais-je, 1037, Presses universitaires de France, (1988).
[5] J. Teillac, *Les déchets nucléaires*, Que sais-je, 2385, Presses universitaires de France, (1988).
[6] B. Boullis, *Les déchets nucléaires: un dossier scientifique*, Les Editions de Physique, pp.69-93 (1997).
[7] Stratégies et programmes des recherches sur la gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, *www.recherche.gouv.fr/technologie/energie/conj2.pdf*.
[8] *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires*, Clefs du CEA, 46, (2002).
[9] B. Boullis, *Revue Générale Nucléaire* **2**, 39 (1996).
[10] C. Madic, M. Lecomte, P. Baron, B. Boullis, *Compte-rendus de Physique* **3**, 797 (2002).
[11] J. L. Desvaux, P. Delahaye, *Transactions of the American Nuclear Society* **70**, 861 (1994).
[12] H. Matzke, E. Vernaz, *Journal of Nuclear Materials* **201**, 295 (1993).
[13] J. Lefèvre, *Les déchets nucléaires*, Collection du commissariat à l'énergie atomique, (1986).
[14] W. J. Gray, *Nature* **296**, 547 (1982).
[15] J. P. Schapira, *Les déchets nucléaires*, Les Editions de Physique, (1997).
[16] R. Malmbeck, C. Apostolidis, O. Courson, R. Molinet, G. Pagliosa, K. Römer, B. Sätmark, *Euradwaste 1999 Radioactive Waste Management Strategies and Issues. Fifth european commission, european communities*, 335 (2000).
[17] R. Malmbeck, O. Courson, G. Oagliosa, K. Römer, B. Sätmark, J. P. Glatz, P. Baron, *Radiochimica Acta* **88**, 865 (2000).
[18] C. Guy, F. Audubert, J. E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, *Compte-rendus de Physique* **3**, 827 (2002).
[19] T. Advocat, C. Guy, *Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue*, rapport CEA, CEA/DEN/DDIN/DPRGD/2001.3 (2001).
[20] L. Campayo, *Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés*, Thèse de l'Université de Limoges (2003).
[21] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).
[22] E. Browne, J. M. Dairiki, R. E. Doebler, *Table of Isotopes*, John Wiley and Sons, 7ème Edition (1978).
[23] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 78ème edition (1997).
[24] M. Saito, V. Apse, V. Artisyuk, A. Shmelev, *Journal of Nuclear Science and Technology* **37** (12), 1024 (2000).
[25] H. Métivier, *L'actualité chimique* **2**, 24 (1998).
[26] D. Jackson, S. R. Jones, M. J. Fulker, N. G. M. Coverdale, *Journal of the Society for Radiological Protection* **7** (2), 75 (1987).
[27] Robiole, *Caractérisation de complexants naturels actifs dans l'accumulation du césium dans les champignons.*, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2002).
[28] E. Blasius, K. H. Nilles, *Radiochimica Acta* **35**, 173 (1984).
[29] W. J. McDowell, *Separation Science and Technology* **23** (12-13), 1251 (1988).
[30] R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli, A. Pochini, J. F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, *Angewandte Chemie International Edition* **33** (14), 1506 (1994).

[31] C. Hill, J. F. Dozol, V. Lamare, H. Rouquette, S. Eymard, B. Tournois, J. Vicens, Z. Asfari, C. Bressot, R. Ungaro, A. Casnati, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **19**, 399 (1994).
[32] J. F. Dozol, N. Simon, V. Lamare, S. Eymard, H. Rouquette, B. Tournois, *Rapports scientifiques de la Direction de l'Energie Nucléaire, Cycle du combustible*, 79 (1995).
[33] Z. Asfari, C. Bressot, J. Vicens, C. Hill, J. F. Dozol, H. Rouquette, S. Eymard, V. Lamare, B. Tournois, *Analytical Chemistry* **67**, 3133 (1995).
[34] C. Bertrand, Rapport CEA, note technique NT SEP 99/804 (1999).
[35] J. L. Nogues, *Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission*, Thèse de l'Université des sciences et techniques du Languedoc (1984).
[36] M. G. Mesko, D. E. Day, B. C. Bunker, *Waste Management* **20**, 271 (2000).
[37] *International Atomic Energy Agency, Vienna, Technical Reports series* (356), 1 (1993).
[38] F. Bart, S. Sounilhac, J. L. Dussossoy, A. Bonnetier, C. Fillet, *Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries VI* **119**, 353 (2001).
[39] M. M. Amini, M. Ahanj, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **18**, 119 (2000).
[40] A. S. Aloy, O. A. Iskhakova, T. I. Kol'tsova, A. V. Trofimenko, *Material Research Society Symposium proceedings* **506**, 901 (1998).
[41] R. Odoj, K. Hilpert, *High Temperatures-High Pressures* **12**, 93 (1980).
[42] G. H. Beall, H. L. Rittler, *Advances in Ceramics* **4**, 301 (1982).
[43] A. S. Aloy, T. I. Kol'tsova, A. V. Trofimenko, A. G. Tutov, *Radiochemistry* **42** (3), 254 (2000).
[44] N. J. Hess, F. J. Espinosa, S. D. Conradson, W. J. Weber, *Journal of Nuclear Materials* **281**, 22 (2000).
[45] S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *Material Research Bulletin* **12**, 1183 (1977).
[46] E. R. Vance, B. E. Scheetz, M. W. Barnes, B. J. Bodnar, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **VI**, 31 (1982).
[47] P. Brovetto, V. Maxia, M. Salis, M. Lucco Borlera, D. Mazza, *Il Nuovo Cimento Note Brevi* **17** (9), 1079 (1995).
[48] S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **43**, 1173 (1981).
[49] I. Maclaren, J. Cirre, C. B. Ponton, *Journal of the American Ceramic Society* **82** (11), 3242 (1999).
[50] K. Yanagisawa, M. Nishioka, N. Yamasaki, *Journal of Nuclear Science and Technology* **24** (1), 51 (1987).
[51] D. M. Strachan, W. W. Schulz, *American Ceramics Society Bulletin* **58** (9), 865 (1979).
[52] S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *Material Research Bulletin* **17**, 84 (1982).
[53] J. Fortner, S. Aase, D. Reed, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **713**, 527 (2002).
[54] W. Höland, G. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westerville, pp.100-104.
[55] T. ADL, E. R. Vance, *Journal of Materials Science* **17** (849-855), (1982).
[56] H. Mimura, K. Iijima, K. Akiba, *Journal of Nuclear Science and Technology* **34** (3), 269 (1997).
[57] D. P. Stinton, W. J. Lackey, P. Angelini, *Journal of the American Ceramic Society* **66** (6), 389 (1983).
[58] K. Komarneni, R. Roy, *Journal of the American Ceramic Society* **66** (6), 471 (1983).
[59] S. Komarneni, W. B. White, *Nuclear and Chemical Waste Management* **3**, 169 (1982).
[60] P. Taylor, S. D. DeVaal, D. G. Owen, *Canadian Journal of Chemistry* **67**, 76 (1989).
[61] M. Milankovic, K. Furic, D. E. Day, *Material Research Society Symposium proceedings* **663**, 153 (2001).
[62] M. Karabulut, G. K. Marasinghe, C. S. Ray, D. E. Day, D. E. Ozturk, G. D. Waddill, *Journal of Non-Crystalline Solids* **249**, 106 (1999).
[63] S. T. Reis, J. R. Martinelli, *Journal of Non-Crystalline Solids* **247**, 241 (1999).
[64] C. Bertrand, Rapport CEA, note technique NT SEP/LEMC 99/767 (1999).

[65] B. E. Scheetz, D. K. Agrawal, E. Breval, R. Roy, *Waste Management* **14** (6), 489 (1994).
[66] L. J. Yang, S. Komarneni, R. Roy, *Advances in Ceramics* **8**, 255 (1984).
[67] R. Roy, L. J. Yang, J. Alamo, E. R. Vance, *Material Research Society Symposium proceedings* **15**, 15 (1983).
[68] G. Müller, S. G. Schultz, M. Mildner, *Glastechnische Berichte Glass Science and Technology* **67** (9), 255 (1994).
[69] R. Roy, E. R. Vance, J. Alamo, *Material Research Bulletin* **17**, 585 (1982).
[70] W. Fajun, M. W. Grutzeck, D. M. Roy, *Material Research Society Symposium proceedings* **44**, 899 (1985).
[71] S. Komarneni, R. Roy, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **VI**, 77 (1983).
[72] D. M. Roy, M. W. Grutzeck, *Advances in Ceramics* **8**, 401 (1983).

Chapitre II: La hollandite, matrice spécifique de stockage du césium radioactif

I. Structure des phases de type hollandite 43

I.1. Groupes de symétrie 43

I.2. Description de la structure 45

I.2.1. Les cations (B,C) 47

I.2.2. Les cations A 49

I.2.3. De la structure quadratique à la structure monoclinique 54

I.3. La diversité des compositions chimiques des phases de type hollandite 55

II. Synthèse de céramiques de type hollandite : étude bibliographique 58

II.1. Synthèse par fusion du mélange réactionnel 58

II.2. Frittage réactionnel de poudres 59

III. Propriétés physico-chimiques des hollandites de type alumino-titanate de baryum et de cesium (avec ou sans fer) 61

III.1. Approche Thermodynamique 61

III.2. Propriétés physiques et thermiques 62

III.3. Conductivité ionique 63

III.4. Durabilité chimique 64

III.5. Stabilité sous irradiation 67

IV. Objectifs du travail de la thèse 68

V. References bibliographiques 69

Chapitre II: La hollandite, matrice spécifique de stockage du césium radioactif

La hollandite de formule nominale $BaAl_2Ti_6O_{16}$ figure parmi les matrices cristallines retenues à l'heure actuelle pour le confinement spécifique du césium radioactif (Chapitre I). Elle a été auparavant étudiée par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) dans le cadre du Synroc (SYNthetic ROCk) qui est une céramique constituée d'un assemblage de phases cristallines (hollandite, zirconolite, perovskite et rutile) [1]. Ce type de matrice multiphasée était initialement dédié au confinement de l'ensemble des déchets de haute activité provenant du retraitement du combustible usagé (voie alternative aux verres borosilicatés). La hollandite titanifère de composition $Ba_xCs_yAl_{2x+y}Ti_{8-2x-y}O_{16}$ ($x+y<2$) était, dans ce cas, la phase d'accueil du césium radioactif. Cette composition, avec uniquement du titane et de l'aluminium dans les sites octaédriques de la hollandite (voir la structure décrite par la suite) constitue à l'heure actuelle la hollandite qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études en ce qui concerne son comportement à long terme. Néanmoins, une hollandite ferrifère (c'est-à-dire renfermant également du fer dans les sites octaédriques de la structure), de composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ a été mise au point par le CEA pour des raisons de simplicité du protocole de synthèse [2, 3], comme cela est principalement présenté dans le paragraphe I du chapitre III. L'étude de ses propriétés structurales et physico-chimiques qui semblent prometteuses, est en cours d'étude.

Dans ce chapitre II, nous allons tout d'abord décrire la structure et le domaine d'existence de la phase hollandite, en indiquant notamment sa capacité d'incorporation du césium, du baryum, du rubidium et du strontium qui sont à la fois des éléments présents dans les solutions des déchets et qui sont engendrés par décroissance radioactive du césium et du rubidium. Ensuite, nous indiquerons les différentes méthodes de préparation des céramiques de hollandite envisagées dans la littérature. Enfin, nous présenterons les propriétés physico-chimiques (propriétés thermiques, physiques, conductivité ionique) de la hollandite ainsi que les résultats concernant l'étude de son comportement à long terme (durabilité chimique et stabilité sous irradiation). Ces caractéristiques concerneront essentiellement les deux compositions explicitées précédemment (hollandites titanifère et ferrifère). Cette description de la hollandite montre qu'elle satisfait actuellement une majorité des critères énoncés dans le chapitre I pour le conditionnement spécifique du césium radioactif tels qu'une capacité élevée d'accueil de Cs, Ba, Rb et Sr, une bonne stabilité chimique et thermique et une excellente

durabilité chimique. Néanmoins, cette étude bibliographique nous montre qu'une simplification du procédé de synthèse est envisageable (passage de précurseurs essentiellement alcoxydes à des précurseurs oxydes, moins coûteux). De plus, une étude de la stabilité de la hollandite sous irradiation βγ, pratiquement jamais entreprise, est indispensable pour le choix de ce matériau pour le confinement du césium radioactif. Ainsi, ce chapitre permettra de mieux comprendre l'objectif des études que nous présenterons dans les chapitres suivants.

I. STRUCTURE DES PHASES DE TYPE HOLLANDITE

L'ensemble des compositions de structure hollandite peut se décrire à l'aide de la formule générale $A_x(B, C)_8O_{16}$ ($x \leq 2$) où les cations A sont mono ou bivalents, les cations C, le plus souvent, bi ou trivalents et les cations B tétravalents. Les cations C assurent la compensation de charge nécessaire à l'incorporation des cations A dans la structure, comme l'illustre, par exemple, cette formulation $(Ba^{2+}_xCs^{+}_y)C^{3+}_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$.

La hollandite est à l'origine le nom d'un minéral à base de manganèse ($Ba_xMn_8O_{16}$) découvert en Inde en 1906 par M.Fermor et dédié à T.H. Holland (directeur du service géologique de l'Inde, à cette époque) [4, 5]. Elle appartient au groupe minéral cryptomélane $K_xMn_8O_{16}$. Plusieurs minéraux adoptent la même structure, essentiellement des titanates et des manganates [6], notamment la coronadite $\mathbf{Pb}_xMn_8O_{16}$, la manjiroite $\mathbf{Na}_2Mn_8O_{16}$, la pridérite $(K,Ba)_x(Ti,\mathbf{Fe^{3+}})_8O_{16}$ (abondante dans la région de Kimberley, Australie Occidentale [7-9] ; dans le Wyoming, USA [10]), la henrymeyerite $Ba\mathbf{Fe^{2+}}Ti_7O_{16}$ (péninsule Kola, Russie [11], Ontario, Canada [12]), la redledgite $Ba_x(Ti,\mathbf{Cr})_8O_{16}$ (mine Bultfonstein, Afrique du Sud [13]) et la mannardite $BaTi_6\mathbf{V}_2O_{16}$ (Volcan Tyan-Shan, Kazakstan [14, 15]). La pridérite et la redledgite sont des minéraux de composition relativement proche des hollandites que nous allons étudier par la suite (dans ce chapitre, pour la composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ ou dans le chapitre III pour les compositions $Ba_xCs_yC_{2x+y}Ti_{8-2x-y}O_{16}$ avec $C=Fe^{3+}$, Cr^{3+}). Ces analogues naturels se retrouvent généralement dans certaines roches volcaniques riches en potassium et pauvres en silice [10, 13]. Des échantillons de pridérite (hollandite ferrifère de baryum et de potassium) vieux de 20 millions d'années ont été découverts dans des alluvions issues de l'altération de roches volcaniques en Australie, ce qui laisse présager par ailleurs de l'excellente durabilité chimique de cette phase et éventuellement des hollandites ferrifères qui nous intéressent ici [7]. Malheureusement, il n'existe pas d'analogues naturels ayant contenu du césium radioactif, nous permettant de juger de la bonne résistance de ce minéral à l'auto-irradiation $\beta\gamma$.

Employer la dénomination hollandite pour décrire toutes les compositions $A_x(B, C)_8O_{16}$ est , certes, un abus de langage, que nous utiliserons malgré tout (cela se réfère en fait à la structure). Par la suite, nous décrirons la structure de la phase hollandite $A_x(B, C)_8O_{16}$, en l'illustrant avec des exemples pour lesquels les cations A et B sont les ions baryum et titane, respectivement, pour se concentrer sur des hollandites de compositions proches de celles envisagées pour le confinement spécifique du césium.

I.1. Groupes de symétrie

La structure de la hollandite est quadratique (groupe de symétrie I4/m, n°87) ou monoclinique (groupe de symétrie C2/m, n°12). Cette déformation monoclinique revient à transformer l'axe quaternaire en axe binaire. La structure monoclinique est le plus souvent décrite dans le groupe I2/m pour faciliter la comparaison avec la structure quadratique. Les

paramètres de maille sont de l'ordre de 10, 10, 3 Å et β~90°, le paramètre le plus court correspondant à la direction de l'axe de symétrie de la structure, c'est-à-dire à l'axe c pour la structure quadratique et b pour la structure monoclinique. Les positions atomiques à l'intérieur d'une maille (une unité formulaire de hollandite par maille) des deux groupes de symétrie I4/m et I2/m sont décrites dans le Tableau II.1 et le Tableau II.2, respectivement. Tous les cations sont situés sur un plan miroir m en z=0 ou 1/2 excepté lorsque les cations A possèdent des positions décentrées qui sont alors décrites en position 4e pour la structure quadratique (ou 4g pour la structure monoclinique) (paragraphe I.2.2).

Tableau II.1 : Positions atomiques dans le groupe I4/m ($A_x(B,C)_8O_{16}$).

Cations	Sites	x	y	z
A (2 descriptions selon les cas)	2b	0	0	1/2
	4e	0	0	z
B/C	8h	x_1	y_1	0
O(1)	8h	x_2	y_2	0
O(2)	8h	x_3	y_3	0

Tableau II.2 : Positions atomiques dans le groupe I2/m ($A_x(B,C)_8O_{16}$).

Cations	Sites	x	y	z
A (2 descriptions selon les cas)	2b	0	1/2	0
	4g	0	y	0
B/C (1)	4i	x_1	0	z_1
B/C (2)	4i	x_2	0	z_2
O(1)	4i	x_3	0	z_3
O(2)	4i	x_4	0	z_4
O(3)	4i	x_5	0	z_5
O(4)	4i	x_6	0	z_6

Ainsi, les cations A possèdent un seul site cristallographique dont le taux d'occupation est le plus souvent inférieur à 2 (paragraphe I.2.2.) quelle que soit la structure adoptée (Tableau II.1, Tableau II.2). Par contre, les cations B/C possèdent un ou deux sites cristallographiques selon que la structure est quadratique ou monoclinique, respectivement, et les ions oxygène deux ou quatre sites (Tableau II.1, Tableau II.2). Les sites des ions B/C ou oxygène sont totalement occupés.

La structure adoptée par la hollandite (quadratique ou monoclinique) dépend des rayons ioniques des cations A et (B,C) (Figure II.1). De nombreux auteurs ont tenté de définir une frontière entre les deux structures. Selon Post et al. [6] ou Vicat et al. [16] par exemple, elle est monoclinique lorsque $\bar{r}_A / \bar{r}_B < 2{,}08$ ou $\bar{r}_A < 1{,}26 \cdot (\bar{r}_B + 1{,}6) - r_{ox}$, respectivement, avec $\bar{r}_A$ et $\bar{r}_B$ les rayons ioniques moyens des cations A et des cations (B,C), respectivement, et r_{ox} le rayon ionique de l'oxygène. Ces critères déterminant la symétrie de la hollandite sont détaillés en Annexe II. **De manière générale, la symétrie est monoclinique lorsque les cations A sont de petite taille et les cations (B,C) de grande taille** (paragraphe I.2.3)**.** Le passage d'une structure à l'autre est présenté dans le paragraphe I.2.3.

Une transition de phase monoclinique-quadratique est aussi observée avec la température pour des hollandites de type $Ba_x(Ti,C)_8O_{16}$ ($C=Ni^{2+}$, Mg^{2+}, Ti^{3+}, Fe^{3+}) de structure monoclinique à température ambiante. Elle a lieu entre 100 et 300°C selon la composition de la hollandite. En effet, la température de transition de phase augmente avec la concentration en baryum et le rayon ionique des cations C [17-19].

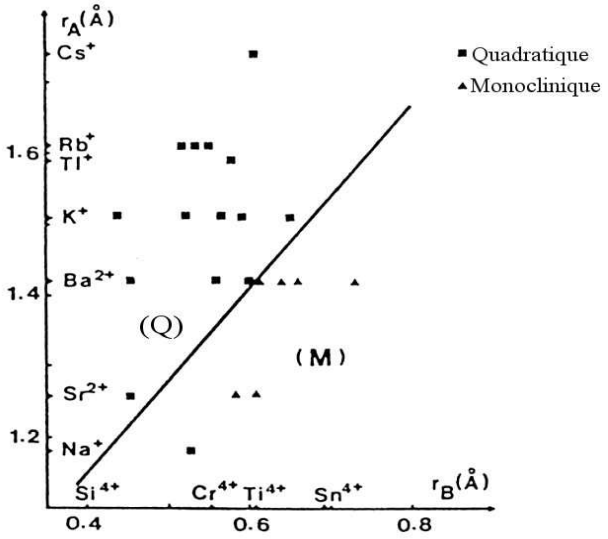


Figure II.1 : Evolution de la symétrie de la structure de la hollandite (quadratique ou monoclinique) en fonction des rayons ioniques moyens des cations A (r_A) et des cations (B,C) (r_B). La frontière représentée entre les deux structures résulte de l'expression $r_A < 1{,}26 \cdot (r_B + 1{,}6) - r_{ox}$ **[16].**

I.2. Description de la structure

La structure de la hollandite est dérivée de la structure quadratique du rutile [20] (Annexe II). En effet, elle est constituée de chaînes infinies d'octaèdres $(B,C)O_6$ liés par leurs arêtes (O(1)-O(2)) dans la direction de l'axe c (b) pour une hollandite quadratique (monoclinique[1]) (Figure II.2a). Ces chaînes se groupent par deux (Figure II.2b), l'une étant décalée de c/2 (ou b/2) par rapport à l'autre (Figure II.3), avec mise en commun de leurs arêtes de type O(1)-O(1). Ces doubles chaînes s'associent ensuite entre elles en partageant un sommet des octaèdres de type O(2) (Figure II.2).

Ce réseau tridimensionnel aménage alors de larges tunnels parallèles à l'axe c (b), dans lesquels sont situés les cations A au centre d'un prisme à base carré d'atomes d'oxygène (8 atomes O(1)) (Figure II.2b).

Les figures II.2 a et b ont été obtenues à partir des positions atomiques déterminées par Cheary et al. [21] pour une hollandite titanifère de composition $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ (C=Al, B=Ti) de structure quadratique (Tableau II.3). Les distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau II.4.

[1] Par la suite, les équivalences avec la structure monoclinique seront toujours indiquées entre parenthèses sans préciser systématiquement la structure monoclinique.

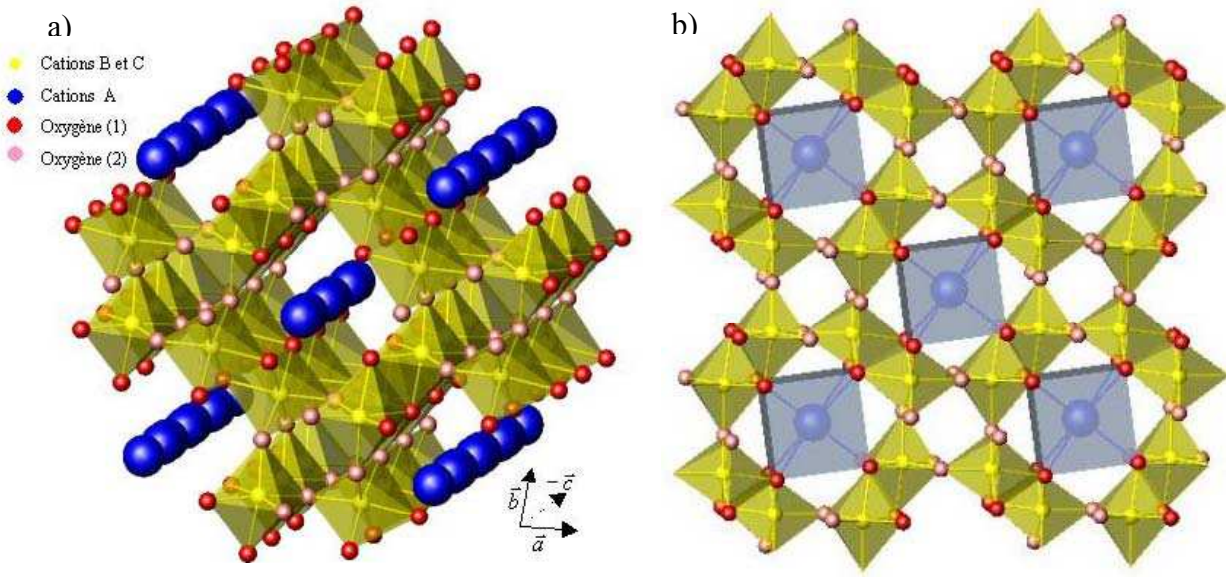


Figure II.2 : (a) Vue en perspective et (b) projection dans le plan perpendiculaire à l'axe c de la structure quadratique de la hollandite à partir des positions atomiques extraites de [21] (Tableau II.3).

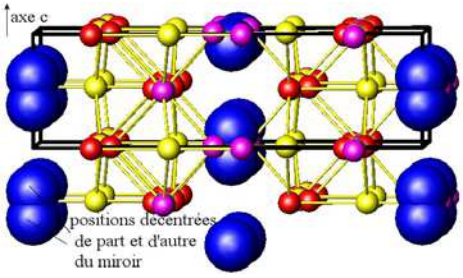
Tableau II.3 : Positions atomiques résultant de l'affinement structural (rayons X) d'une hollandite de composition $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ et de structure quadratique possédant pour paramètres de maille a=9,9652 Å et c=2,9246 Å [21].

Cations	Sites	x	y	z
A	4e	0	0	0,379
B/C	8h	0,3525	0,1668	0
O(1)	8h	0,1530	0,1965	0
O(2)	8h	0,5392	0,1649	0

Tableau II.4 : [2]Distances interatomiques (en Å) déterminées à l'aide des positions atomiques (Tableau II.3) d'une hollandite de composition $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ [21].

	Ba	Ti	O(1)	O(2)
Ba	*0,708 2,217 2,925 (x2)	3,650 (x4) 4,037 (x4) 4,286 (x4)	2,718 (x4) 3,075 (x4)	3,381 (x4)
Ti	3,650 (x2) 4,037 (x2) 4,286 (x2)	2,925 (x2) 3,466 (x4) 3,003 (x2)	1,999 (x2) 2,005	1,866 1,945 (x2)

[2] Notons que la multiplicité des liaisons (xn) ne tient pas compte (en raison de la symétrie de la structure) du fait que les positions de part et d'autre du miroir (z=1/2) ne sont pas simultanément occupées par les cations Ba^{2+} (site 4e). En effet, la distance séparant ces deux positions (*) est inférieur au rayon ionique du baryum (r_{Ba}^{2+}=1,42 Å [22]). Par conséquent, lorsque les ions Ba^{2+} sont impliqués, la multiplicité est le plus souvent à diviser par 2, pour connaître la coordinence des autres cations et les distances Ba-Ba ne sont pas toutes réellement observées.



D'après la description de la structure, quatre arêtes de chaque octaèdre sont alors partagées avec deux autres octaèdres:

- 2 de type O(1)-O(2) qui lient les octaèdres pour former les chaînes le long de l'axe c (Figure II.2a).
- 2 de type O(1)-O(1) qui forment les doubles chaînes (Figure II.2a ou b).

Chaque atome O(1) et O(2) est donc entouré par 3 cations (B,C). Dans la description d'une hollandite monoclinique, quatre types d'oxygène existent (Tableau II.2). Les atomes de type O(3) et O(4) jouent les mêmes rôles que ceux de type O(2) et O(1), respectivement (Figure II.3).

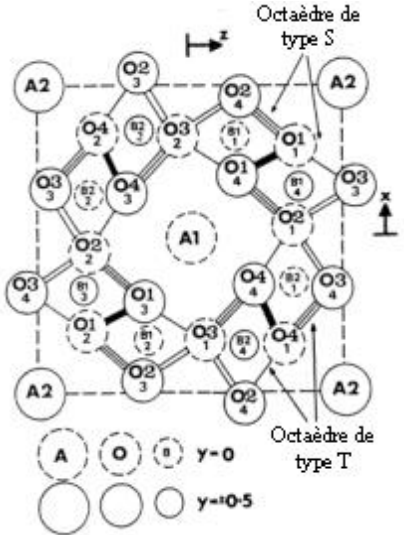


Figure II.3 : Projection de la structure monoclinique de la hollandite dans le plan (010). Les liaisons O-O représentées par les mêmes types de traits sont de même longueur dans la structure quadratique mais dans la structure monoclinique, cette égalité est vérifiée uniquement deux à deux entre les côtés opposés du tunnel [23].

I.2.1. Les cations (B,C)

I.2.1.1. La répartition des cations B et C

Dans la structure quadratique, seul un type d'octaèdre existe pour les cations (B,C), ce qui n'est pas le cas dans la structure monoclinique où sont différenciés deux types d'octaèdres S et T (Figure II.3) résultant respectivement des sites B/C(1) et B/C(2) (Tableau II.2). La distribution des cations B et C est le plus souvent supposée aléatoire dans les sites octaédriques de la structure monoclinique (également pour le site de la structure quadratique) [24, 25]. Or les octaèdres de type S possèdent un volume plus important que ceux de type T, ce qui laisse, tout de même, présager d'une répartition préférentielle des cations (B,C) les plus volumineux dans les octaèdres de type S [23, 26]. Néanmoins, à notre connaissance, une telle occupation préférentielle des sites n'a jamais été clairement mise en évidence.

I.2.1.2. La déformation des octaèdres

Les octaèdres $(B,C)O_6$ sont relativement **déformés** (Figure II.4) en raison des 4 arêtes qu'ils partagent avec leurs voisins qui sont sensiblement plus courtes (2,636 Å pour O(1)-O(2) et 2,648 Å pour O(1)-O(1) [21]) que les 8 autres (comprises entre 2,777 Å et 2,925 Å [21]).

Les cations (B,C) sont, de plus, décentrés par rapport au centre de leur octaèdre du fait de la répulsion mutuelle entre les cations formant une double chaîne de rutile (Figure II.5). Ainsi, les deux cations (B,C) consécutifs sont déplacés dans le plan perpendiculaire à l'axe c (ou b) dans des sens opposés selon la direction de la projection de la droite joignant ces deux sites B/C consécutifs (Figure II.5) [23, 24, 26]. **Ce déplacement est d'autant plus important que les cations B sont petits** [27]. Il en résulte 3 liaisons (B,C)-O(1) longues (Figure II.4), les oxygènes O(1) étant impliqués dans les partages des arêtes pour former les doubles chaînes et des liaisons O(1)-O(1) courtes, en raison de la force attractive exercée par les cations (B,C). Chaque cation (B,C) se rapproche ainsi de l'oxygène O(2) impliqué juste par partage de sommets ((B,C)-O(2)=1,87 Å, Figure II.4) [26].

Les cations (B,C) peuvent aussi être déplacés au sein des octaèdres en raison de l'existence de lacunes cationiques dans les tunnels voisins (site A (x<2), paragraphe I.2.2). En effet, l'absence de cations A entraîne un léger déplacement des ions (B,C) situés à proximité afin de compléter la valence de liaison des atomes d'oxygène (compenser la déficience de charge positive) (Figure II.6).

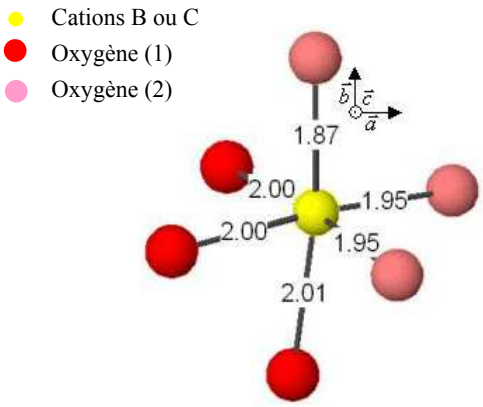


Figure II.4 : Cations (B,C) en site octaédrique, d'après les positions atomiques du Tableau II.3 [21].

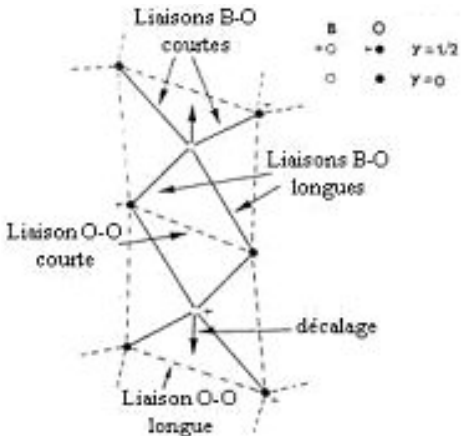


Figure II.5 : Projection dans le plan perpendiculaire à l'axe b (description monoclinique) des octaèdres partageant une arête pour former une double chaîne, montrant le déplacement des atomes B par rapport au centre des octaèdres [26].

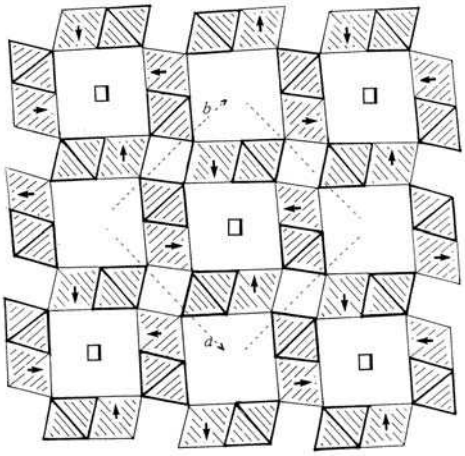


Figure II.6 : Déplacement des cations (B,C) au sein de leur site octaédrique dû à la présence de lacunes ☐ dans les tunnels voisins [28].

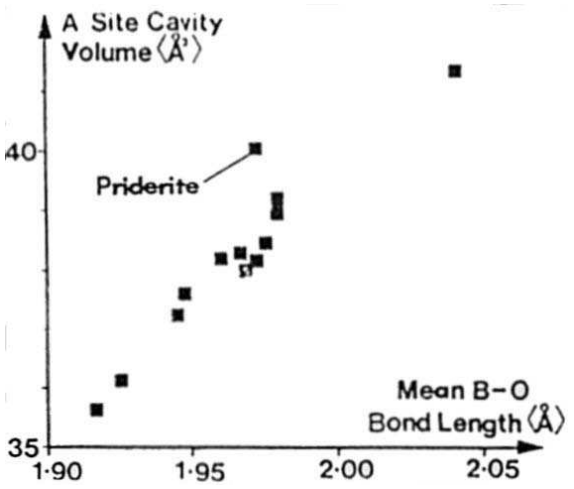


Figure II.7 : Evolution du volume de la cavité des cations A en fonction de la longueur moyenne des liaisons (B, C)-O [26].

I.2.1.3. Influence de la nature des cations (B,C) sur la structure

La nature des cations (B,C) gouverne l'évolution des paramètres et du volume de la maille élémentaire ainsi que celle du volume de la cavité des sites A (volume défini par les 8 O(1) premiers voisins des cations A) [6, 26]. En effet, leur variation présente une dépendance linéaire en fonction de la longueur moyenne des liaisons (B,C)-O, tout du moins tant que la nature de la structure de la hollandite est conservée. En effet, l'augmentation des liaisons B-O engendre l'augmentation de la taille des octaèdres, se traduisant alors par l'augmentation des distances oxygène-oxygène, contrôlant à la fois la taille des tunnels (liée au paramètre a) et la taille de la cavité des sites a (liée aux paramètres a et c) (Figure II.2b, Figure II.7) [26]. La nature des cations B, C détermine ainsi la structure adoptée par la hollandite (paragraphe I.1).

I.2.2. Les cations A

I.2.2.1. Existence de lacunes cationiques dans les sites A

En pratique, le site A n'est que rarement totalement occupé. Certes, dans le cas des cations A monovalents, le taux de remplissage x (formule de la hollandite $A_x(B, C)_8O_{16}$) peut atteindre 2 mais pour des cations divalents (tels que le baryum) les tunnels ne sont que partiellement occupés. Le taux d'occupation x maximal dépend de la nature des cations A et (B,C). En effet, des lacunes sont nécessaires pour l'incorporation dans la structure de gros cations A comme le césium. Ces cations se situent de préférence dans des sites voisins de lacunes afin de limiter les distorsions locales. D'ailleurs, lorsque les cations A sont de plus grande taille que celle de la cavité A (contrôlée surtout comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent par la nature des cations (B, C)), leur nature influe alors sur les paramètres de maille et ainsi sur la taille finale de la cavité [29]. Le taux d'occupation x est

souvent plus important lorsque les cations (B,C) sont de grande taille [17] car un nombre plus faible de lacunes est nécessaire, dans ce cas, pour incorporer les cations A dans les tunnels. De plus, le taux x dépend également de la charge des cations A en raison de la répulsion électrostatique entre les cations A situés dans des sites voisins. Le domaine d'existence de certaines hollandites (amplitude de variations de x) est détaillé dans le paragraphe II.2.1. du chapitre III.

I.2.2.2. Le polyèdre de coordination

Les cations A sont situés à l'intérieur des tunnels au sein d'un prisme à base carrée formé par huit atomes d'oxygène de type O(1) (Figure II.8). La dimension du carré est 3,510 Å de côté et celles du rectangle 3,510 x 2,925 Å, d'après les positions atomiques du Tableau II.3 pour la hollandite de composition $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ [21]. Les distances A-O(1) sont indiquées dans le Tableau II.4 et sur la Figure II.8. Quatre autres atomes d'oxygène de type O(2), plus éloignés (Tableau II.4) et coplanaires aux cations A si ces derniers sont situés en site 2b, sont parfois considérés dans la coordinence des cations A qui est alors de 12.

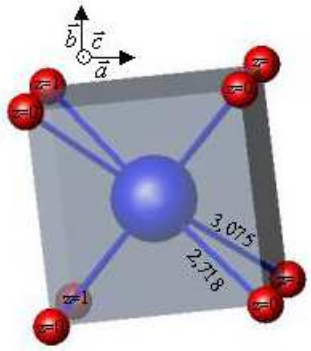


Figure II.8 : Polyèdre de coordination des atomes A au sein de la structure hollandite (positions atomiques du Tableau II.3 [21]). Les longueurs de liaison sont indiquées en angstrœms.

Le site des cations A est de nature 2b ou 4e (4g) selon que les cations A occupent des positions décentrées ou non par rapport au centre de leur cavité (Tableau II.2, Tableau II.3). Dans le cas du site 4e (4g), toutes les positions générées par les éléments de symétrie de la structure ne sont pas occupées simultanément car les positions décentrées de part et d'autre des miroirs en z=0 ou ½ sont trop proches[2] ([*]Ba-Ba du Tableau II.4) [30].

Le déplacement des cations A au sein de leur polyèdre (Figure II.8) peut résulter:

- du faible rayon ionique des cations A par rapport à la taille des cavités [6, 21, 26]. Les cations A de faible taille se rapprochent alors des atomes d'oxygène O(1) situés à la plus petite distance des liaisons A-O(1) [27, 31].
- de la répulsion électrostatique entre deux cations A situés dans des sites voisins. Cette répulsion entraîne leur déplacement dans des directions opposés. Ce déplacement est d'autant plus marqué que les cations A sont chargés (notamment pour les cations bivalents) [26, 30, 31]. Ainsi, les cations A ont tendance à se déplacer vers des sites A non occupés

(lacunes) [17, 28, 32]. La Figure II.9 représente les différents positions occupées par les cations Ba^{2+}, la position centrale (atome non déplacé, site 2b) et les deux positions décentrées possibles, situées de part et d'autre de la position centrale.

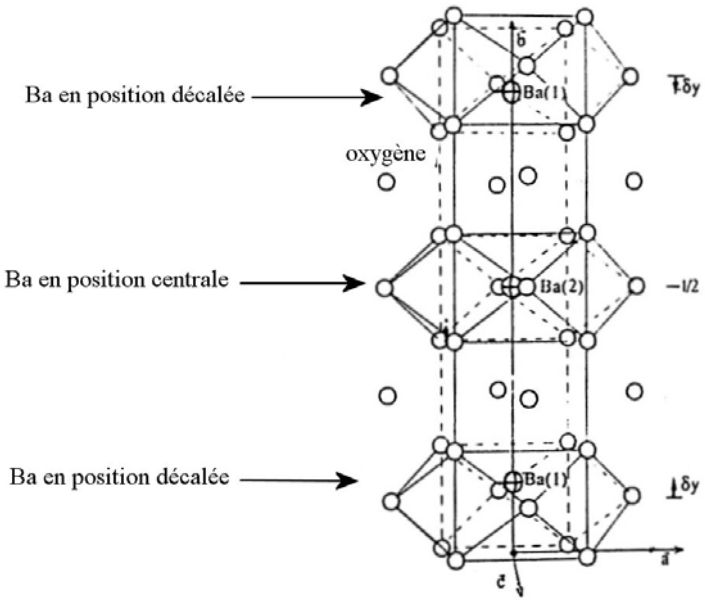


Figure II.9 : Environnement des cations Ba^{2+} dans une hollandite de structure monoclinique et de composition $Ba_{1,2}Mg_{1,2}Ti_{6,8}O_{16}$ montrant notamment les différents déplacements possibles par rapport au centre des prismes à base carrée (coordinence 12 considérée dans ce cas) [28].

De ces positions décentrées résulte deux longueurs de liaisons Ba-O(1) différentes (Tableau II.4, Figure II.8), avec 4 atomes d'oxygène O(1) dits de contact et 4 autres O(1) de non contact.

I.2.2.3. L'ordonnancement des cations A

Le remplissage incomplet des sites cationiques n'est pas aléatoire dans les tunnels. Les atomes A s'organisent à plus grande échelle (surstructure) que la maille élémentaire formant ainsi une supermaille. Si la taille de cette supermaille est un multiple de la maille unitaire, elle est dite **commensurable** et notée 2c, 3c... Autrement, elle est dite **incommensurable**. **L'ordonnancement de ces cations peut être unidimensionnel (1D) indiquant que les cations sont ordonnés à l'intérieur de chaque tunnel mais que l'ordonnancement n'est pas corrélé entre les tunnels ou tridimensionnel (3D) lorsque l'ordre est à la fois intra et intertunnel.**

Cette surstructure se traduit, en diffraction électronique (SAD, Selected Area Diffraction), **par l'existence de plans diffus perpendiculaires à l'axe c^* de l'espace réciproque lorsque l'ordre est 1D ou par des pics de Bragg lorsque l'ordonnancement est 3D [16]** (Figure II.10). En diffraction des rayons X, de nouvelles raies, plus au moins larges, apparaissent en supplément des raies du réseau principal [21, 33, 34].

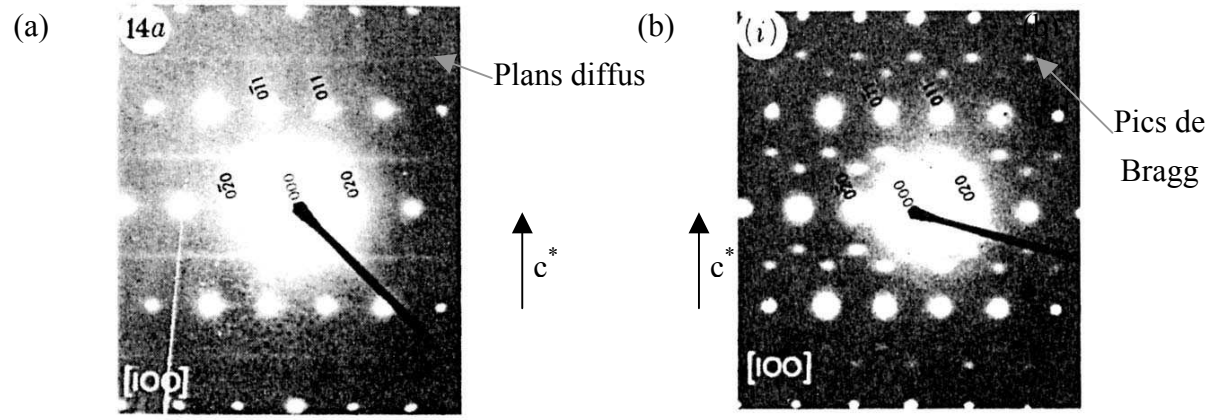


Figure II.10: Clichés de diffraction électronique d'axe de zone [100] pour une hollandite de composition $Ba_{0,47}Cs_{0,68}Ti^{3+}_{1,63}Ti^{4+}_{6,37}O_{16}$ présentant une surstructure 1D (a) et de composition $Ba_{1,06}Al_{2,31}Ti^{4+}_{5,73}O_{16}$ tendant à un ordre 3D (b) [35]

L'ordre à l'intérieur des tunnels est généralement décrit par une séquence particulière cation A-lacune ☐ telle que -[A-A-☐-A-☐]-ou -[A-A-☐]- correspondant à une supermaille commensurable de taille 5c ou 3c, respectivement, [34, 36] (Figure II.11). Lorsque la surstructure est incommensurable, l'ordonnancement ne peut se décrire par de telles séquences sur l'ensemble du matériau mais résulterait alors d'un ensemble de microdomaines de séquences différentes [31, 37].

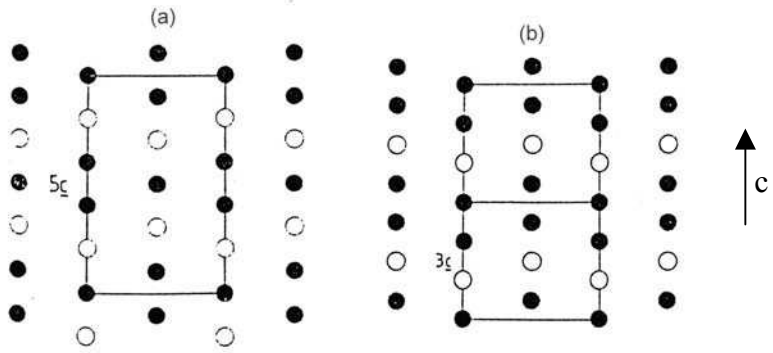


Figure II.11 : Ordonnancement des cations A-lacunes le long des tunnels (sites occupés en plein, lacunes en ronds vides) lorsque la structure de la hollandite correspond à une supermaille de taille 5c (a) ou 3c (b) [37].

Le nombre de sites A sur lesquels s'étend cette séquence correspond à la multiplicité de la séquence m_{seq}. Cette multiplicité est déduite des clichés de diffraction électronique à partir du vecteur de modulation $q^*=qc^*$ (description quadratique), extrait de la position des plans diffus ou des taches de Bragg par rapport aux taches principales (voir paragraphe I.2 du chapitre IV). En effet, dans l'espace direct, la modulation de la population des sites A serait alors de demi-période m=mc avec m=1/q. La multiplicité de la séquence, double de la demi-période m, est ainsi déterminée et est le plus souvent comprise entre 4 et 6 pour les hollandites au baryum [32, 35, 36].

La dimension de la surstructure (1D/3D) ou la multiplicité des séquences dépend de la composition de la hollandite. En effet, **la multiplicité serait fonction du taux d'occupation x des tunnels**, tout du moins dans le cas des hollandites au baryum [23]. En effet, une description de l'occupation des tunnels par une simple onde de modulation a permis d'établir que le taux x est égal à 2(1-1/m), en supposant uniquement qu'il est impossible d'avoir 2 lacunes consécutives le long d'un tunnel [38]. Par conséquent, à partir des positions des raies de surstructure, que ce soit en diffraction X ou électronique, le taux de baryum x peut être déterminé à partir de la valeur de m (ou q) [17, 23, 31, 36]. L'étendue de cet ordonnancement des cations A est, tout de même relativement faible, uniquement sur quelques dizaines d'angstrœms (images de haute-résolution à transmission [28, 36]).

La corrélation entre la composition de la hollandite et la dimension de la surstructure (1D/3D) est actuellement mal comprise. La majorité des hollandites sont monodimensionnelles, excepté quelques hollandites avec A= Ba^{2+} ou Cs^{+} [35]. Il semble que l'ordre 3D soit plus probable pour des cations A divalents en raison de l'interaction électrostatique plus importante entre les différents tunnels [32, 35]. De plus, la dimension de cette surstructure semble aussi dépendre de la nature des cations (B, C) qui commanderait les corrélations entre les tunnels. En effet, ces cations peuvent plus ou moins écranter les interactions entres les cations A de tunnels voisins et conduire alors à un ordre 1D (pas de corrélation) ou 3D, respectivement. Selon Kesson et al, la dimension serait liée à la polarisabilité des cations (B,C) [1]. Plus leur polarisabilité serait élevée, plus l'écrantage serait important, ce qui conduirait à un ordre 1D [28, 32, 35]. Néanmoins, Cheary et al. pensent que la dimension de l'ordonnancement résulterait plutôt des déplacements des cations (B,C) au sein de leurs octaèdres (Figure II.5). Ces positions décentrées des cations (B,C) induiraient localement une déficience de charge positive qui engendrerait une attraction des ions Ba^{2+} localisés à proximité. Cette force attractive entre les dipôles des octaèdres et les atomes de baryum réduirait partiellement l'interaction Ba-Ba répulsive, ce qui tendrait à réduire la dimension de l'ordonnancement (Figure II.12) [23, 31].

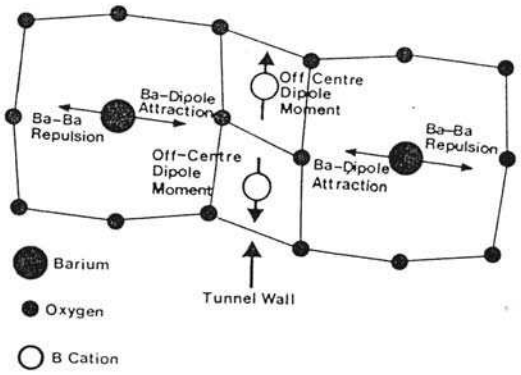


Figure II.12 : Déplacement des cations (B,C) en raison de la répulsion (B,C)-(B,C) entre les octaèdres adjacents impliquant une diminution de la répulsion entre les cations Ba [23].

Ainsi, la dimension dépendrait de la taille des cations (B,C): plus les cations sont petits, plus ils possèdent des positions décentrées, ce qui favoriserait l'ordre 1D (paragraphe I.2.1.2). Selon ces deux hypothèses, **l'étendue de la corrélation latérale (passage ordre 3D) dépend de l'efficacité de la barrière diélectrique fournie par le réseau d'octaèdres** [32, 39].

Par conséquent, la surstructure (séquence des cations A et des lacunes le long des tunnels, étendue de l'ordre entre les tunnels) de la hollandite dépend de la répulsion des cations A à l'intérieur des tunnels et entre tunnels voisins, contrôlée par le taux d'occupation des tunnels et par la capacité d'écrantage du squelette octaèdrique [35].

Signalons que cet ordre au sein des tunnels disparaît lorsque la température est suffisamment élevée. Ainsi, une transition ordre-désordre est observée lors de traitements thermiques, à une température comprise entre 600 et 1000°C pour des hollandites au baryum ($Ba_x(C,Ti)_8O_{16}$ avec C=Ni^{2+}, Mg^{2+},Ti^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}) [18, 34] . La température de transition semble être déterminée par le taux d'occupation x des atomes de baryum (évolution linéaire) et non par la nature des cations C [18]. Cette transition ordre-désordre, réversible, a aussi été mise en évidence à 320°C pour une hollandite de composition $Cs_xTi_8O_{16}$ [40]. Elle résulte du fait que les cations peuvent franchir, à haute température, la barrière de potentiel entre 2 sites A, déterminée par la taille du goulot d'étranglement formé par les 4 atomes O(1) du plan z=0 [40]. Ce goulot peut être défini comme étant égal à la diagonale du carré des atomes d'oxygène O(1) soustrait de deux fois le rayon ionique $r(O^{2-})$ des ions O^{2-}, selon l'équation (II.1), où x_2, y_2 sont les positions atomiques des atomes d'oxygène dans la structure (Tableau II.1) et a le paramètre de maille [28].

$$G = 2a\sqrt{x_2^2 + y_2^2} - 2r(O^{2-}) \approx a/2 - 2r(O^{2-}) \qquad \textbf{(II.1)}$$

D'ailleurs, la possibilité de sauts des cations A (en particulier des ions monovalents K^+) d'un site à l'autre le long des tunnels a valu à ce type de structure d'être envisagée auparavant comme conducteur superionique (paragraphe III.3.).

I.2.3. De la structure quadratique à la structure monoclinique

Une distorsion monoclinique de la hollandite est observée lorsque les cations A ne sont pas capables de maintenir les parois des tunnels de la structure quadratique en raison de leur faible rayon ionique. Les parois se rapprochent alors des cations A afin de diminuer la section des tunnels [6, 41]. Lors d'une telle transition, elles pivotent faiblement parallèlement à la direction des tunnels conduisant ainsi à une déformation monoclinique (Figure II.13) [6]. La frontière entre ces deux structures a été présentée dans le paragraphe I.1. Elle dépend à la fois des rayons ioniques des cations (B,C) contrôlant la taille des tunnels et de celui des cations A (Figure II.1).

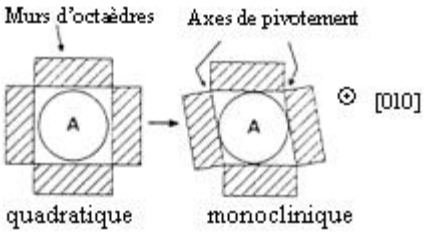


Figure II.13 : Schéma le long des tunnels de la transformation quadratique-monoclinique de la structure hollandite [26].

Par conséquent, cette étude bibliographique montre donc que la hollandite $A_x(B, C)_8O_{16}$ ($x \leq 2$) possède une structure monoclinique pour des cations A de faible taille et des cations (B,C) de rayon ionique élevé. Sinon elle est quadratique. La nature des cations (B,C) contrôle la taille des tunnels et conditionne l'incorporation des cations A au sein de la hollandite. Ainsi, l'introduction de gros cations (Cs, Rb) dans les tunnels est facilitée si des cations (B,C) de rayon ionique élevé sont présents dans les sites octaédriques. Par ailleurs, les polyèdres de coordination de tous les cations de la hollandite sont relativement déformés, en raison de la position décentrée des cations A, B et C. Enfin, cette structure est relativement désordonnée (existence de lacunes et de cations A dans les tunnels): une grande distribution d'environnements locaux pour les différents cations est donc attendue.

I.3. La diversité des compositions chimiques des phases de type hollandite

La structure de la hollandite permet d'incorporer une grande variété d'éléments chimiques, qu'il s'agisse des cations A (Ag^+, $\mathbf{Ba^{2+}}$, $\mathbf{Cs^+}$, K^+, Na^+, Pb^{2+}, Ra^{2+}, $\mathbf{Rb^{2+}}$, $\mathbf{Sr^{2+}}$, Tl^+), des cations B (Cr^{4+}, Ge^{4+}, Mn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Sb^{5+}, Si^{4+}, Sn^{4+}, $\mathbf{Ti^{4+}}$, V^{4+}, Zr^{4+}) ou des cations C (Al^{3+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Li^+, Mg^{2+}, Mn^{3+}, Mo^{3+}, Ni^{2+}, Ru^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Zn^{2+}) [42-45]. Pour que la structure soit stable, les cations B et C doivent posséder des rayons ioniques relativement voisins et la taille des cations A doit correspondre à la taille de la cavité, contrôlée essentiellement par les cations (B,C), comme nous l'avons vu précédemment. Un facteur de tolérance t_h a d'ailleurs été défini par Kesson [46] (selon des considérations purement géométriques) pour déterminer la stabilité de la hollandite (Annexe II). Les hollandites titanates ($B=Ti^{4+}$) sont les plus répandues dans la littérature et nous présenterons uniquement ces dernières dans le Tableau II.5 et dans la suite de ce mémoire[3].

Un nombre limité de compositions de (Ba,Cs)- ou Cs-hollandites a été reporté dans la littérature, le plus souvent avec les ions $C=(Al^{3+}, Ti^{3+})$ [32, 47], Ti^{3+} [17, 24, 32, 40, 47, 48] mais aussi Mg^{2+} [39, 47, 48], Fe^{3+} [49], Sc^{3+} [49], Cr^{3+} [50], Zn^{2+} [50], Co^{2+} [50] et Ni^{2+} [50]. L'incorporation de césium (qui possède un important rayon ionique) dans la hollandite

[3] Au cours de ce chapitre et des suivants, nous utiliserons la notation A-C-hollandites pour décrire les hollandites de composition $A_xC_zTi_{8-z}O_{16}$,.

nécessite à la fois des cations C de grande taille (Tableau II.5) afin d'accroître la taille des canaux de la structure, et la présence de lacunes dans les tunnels à leur voisinage pour compenser les contraintes stériques engendrées par son introduction [31, 32]. Lorsque ces deux conditions sont satisfaites, le taux d'occupation en césium peut atteindre 1,5 par unité formulaire dans les cas des hollandites contenant à la fois des ions Al^{3+} et Ti^{3+}, correspondant à 26 % massiques de Cs_2O, c'est-à-dire à une quantité bien supérieure au taux d'incorporation visé de 5% dans notre cas, en raison du fort pouvoir thermique du césium radioactif [32] (paragraphe II.4. du chapitre I). Par contre, en raison de la faible taille des ions Al^{3+} (Tableau II.5), l'insertion de césium est difficile dans des (Ba-Al)-hollandites [32].

Tableau II.5: Nature et rayons ioniques des cations A et C rencontrés dans des hollandites titanates de composition $A_x(Ti^{4+},C)_8O_{16}$ d'après la littérature. Les rayons ioniques, d'après Shannon [22], sont indiqués pour une coordinence 8 pour les cations A et 6 pour les cations C. Les éléments indiqués en gras représentent ceux que nous allons étudier par la suite.

Cations A	K^+	Rb^+	**Cs^+**	Sr^{2+}	**Ba^{2+}**	Ra^{2+}	Tl^+		
r_A	1,51	1,61	1,74	1,26	1,42	1,48	1,59		
Cations C	**Mg^{2+}**	**Al^{3+}**	**Sc^{3+}**	Ti^{3+}	V^{3+}	**Cr^{3+}**	Mn^{3+}	**Fe^{3+}**	Co^{2+}
r_C	0,720	0,535	0,745	0,670	0,640	0,615	0,58	0,645	0,745
Cations C	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	**Ga^{3+}**					
r_C	0,690	0,73	0,740	0,620					

Un plus grand nombre de travaux portent sur différentes Ba-hollandites, notamment avec C=Al^{3+} [21, 25, 26, 30, 38, 51-54], Ni^{2+} [18], Mg^{2+} [18, 23, 34, 36, 48, 55, 56], Ti^{3+} [17, 18, 32, 57], Fe^{3+} [18, 26, 33, 53], Ga^{3+} [26, 36, 38, 53], Cr^{3+} [53], V^{3+} [15], Sc^{3+} [25]. Le taux d'occupation en baryum maximal est le plus souvent d'environ 1,3 par unité formulaire en raison de la répulsion électrostatique entre les cations Ba^{2+} situés dans les sites voisins et de la taille du cation Ba^{2+} par rapport à la taille des tunnels (paragraphe I.2.2.1.).

L'incorporation du rubidium et du strontium (noyau fils du rubidium radioactif) dans les tunnels de la hollandite a aussi été étudiée, le rubidium étant coextrait avec le césium lors de sa séparation poussée des autres déchets de haute activité (paragraphe II du chapitre I). Des Rb-hollandites ont été obtenues, apparemment monophasées[4], avec C=Al, Ti, Cr, Fe, Ga, Co, Cu, Fe, Ga, Ni, Mg [35, 39, 58, 59] et des Sr-hollandites avec C=Al [25, 43], Cr [25, 38, 53], Fe [53]. Quelques (Ba, Rb)-hollandites, contenant des ions C=Ti^{3+}, Ti^{3+}/Al^{3+}, Al^{3+}, ont également été obtenues monophasées à des taux donnés de Rb et de Ba [32, 35, 52]. Pour des (A,Ba)-hollandites contenant uniquement des ions Al^{3+}, le Rb pourrait[4] substituer jusqu'à 100% du Ba et le Sr uniquement 20% [25].

Ces différents résultats de la littérature nous indiquent que la structure hollandite à base de titanate est apte à accueillir les ions Cs^+ et Rb^+ provenant des déchets ainsi que leur produit de décroissance radioactive (Ba^{2+}, Sr^{2+}). Notons, toutefois que l'incorporation

[4] Les caractérisations de ces hollandites ne sont pas souvent détaillées dans la littérature.

simultanée de ces différents ions n'a pas été étudiée à notre connaissance. Rappelons toutefois que la proportion du rubidium et du strontium est relativement faible (paragraphe II.2 du chapitre I). En conséquence, quant à son aptitude à accueillir les déchets Cs et Rb, la hollandite semble tout à fait prometteuse.

II. SYNTHESE DE CERAMIQUES DE TYPE HOLLANDITE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Seuls les différents modes de synthèse de céramiques de hollandite, reportés dans la littérature, sont développés dans ce paragraphe. Des exemples de synthèse de monocristaux seront détaillés dans le chapitre III. Nous distinguerons les synthèses faisant intervenir un traitement thermique au-dessus du liquidus (c'est-à-dire en passant par la fusion) et les synthèses où l'ensemble du système est maintenu au-dessous du solidus (frittage réactionnel de poudres). De plus, des variantes sont effectuées, selon la nature des précurseurs (voie oxyde ou alcoxyde) et l'atmosphère de la synthèse (conductions réductrices, frittage sous air...).

II.1. Synthèse par fusion du mélange réactionnel

Le passage par la fusion est un procédé utilisé par Carter et al. (ANSTO) qui synthétise, dans ce cas, non pas de la hollandite seule mais une céramique polyphasée très riche en hollandite de type Synroc (constituée de zirconolite, perovskite, rutile et hollandite) [60]. Avant fusion, un mélange intime des précurseurs est préparé par voie alcoxyde. Cette méthode consiste à mélanger, sous agitation continue, du secbutoxyde d'aluminium, de l'isopropoxyde de titane et des nitrates de baryum et de césium (ces trois précurseurs étant nécessaires à la préparation de (Ba, Cs)-Al-hollandite) et d'autres précurseurs (alcoxydes et nitrates) nécessaires à la synthèse de la matrice polyphasée. Après évaporation des solvants (éthanol et eau), le précurseur est alors calciné sous air à 750°C pendant 2 heures, puis fondu entre 1450-1550°C sous air. Ce procédé de fusion est relativement simple et se rapproche de celui de l'élaboration des verres, déjà industrialisé (fusion et coulée) avec ici une cristallisation de la totalité du mélange lors du refroidissement. Néanmoins, notons que selon la nature des cations C de la hollandite (Al, Ga), le césium peut être réparti entre la hollandite et une phase riche en césium de faible durabilité chimique (de type $Cs(Al,Ga)TiO_4$) [61]. Néanmoins, selon la composition de la hollandite visée, la présence de cette phase peut être évitée pour C=Fe, Mn. La fusion d'un mélange conduisant à former uniquement de la hollandite n'a pas été étudiée, à notre connaissance. Toutefois la fusion de céramiques de hollandite (obtenues auparavant par frittage et contenant également du rutile) a été effectuée. Elle conduit aussi à la formation de la phase parasite $CsCTiO_4$ (C=Al, Ga). Par conséquent, malgré un mode préparatoire relativement simple (fusion), cette méthode ne nous semble pas adaptée à la synthèse de (Ba,Cs)-hollandites.

II.2. Frittage réactionnel de poudres

La seconde méthode de synthèse de la hollandite est le frittage du mélange de précurseurs qui sont obtenus par voie oxyde ou alcoxyde. C'est le mode de synthèse classique des céramiques.

L'étude de la bibliographie nous montre que la voie oxyde a souvent été utilisée pour former des Ba-hollandites mais rarement pour la préparation de (Ba,Cs)-hollandites. Cette méthode est la moins chère (faible coût des précurseurs). Elle repose sur la calcination sous air d'un mélange intime d'oxydes et de carbonates obtenu après broyage par voie humide, à des températures comprises entre 800 et 1250°C pendant 4 à 8 heures. Le calcinat obtenu est ensuite rebroyé avant d'être fritté sous air entre 1200 et 1400 °C pendant quelques heures (voire des semaines, durée non envisageable pour une industrialisation du procédé). Les Ba-hollandites ainsi obtenues ne sont pas toujours monophasées [18, 21, 25, 26, 33, 38, 52, 53, 62-64]... Notons que ce procédé d'élaboration par voie oxyde a également été utilisé pour la préparation de quelques échantillons de (Cs,Ba)-hollandites. Néanmoins, à la vue des résultats présentés dans la littérature (absence d'étude par microscopie électronique), il est impossible de juger du caractère monophasé des céramiques (en particulier, concernant les phases riches en césium).

Les (Ba,Cs)-hollandites reportées dans la littérature sont majoritairement synthétisées par voie alcoxyde et se résument, le plus souvent, à deux types de compositions: $Ba_xCs_y(Al^{3+},Ti^{3+})_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$ (x+y<2) (composition de référence de l'ANSTO, hollandite titanifère) [32, 45] et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (composition de référence du CEA Marcoule, hollandite ferrifère) [2, 3]. L'obtention de ces deux compositions a été réalisée à partir d'un mélange de précurseurs alcoxydes et de nitrate calciné, obtenu de manière similaire à celui utilisé lors de la synthèse par fusion (paragraphe II.1).

Pour la composition de référence de l'ANSTO, le frittage du mélange de précurseurs est inspiré de celui retenu pour le Synroc [43, 61, 65, 66]. Ainsi, afin de réduire une fraction des ions Ti^{4+} sous la forme d'ions Ti^{3+} dans la hollandite, du titane métallique est ajouté au calcinat broyé et l'ensemble est fritté sous charge dans du graphite à 1250°C pendant quelques heures [32, 45, 67-69]. En effet, les ions Ti^{3+} facilitent fortement l'incorporation des ions Cs^+ au sein de la structure de type alumino-titanate et permettent d'éviter la formation de phases secondaires telles que $Cs_2Ti_6O_{13}$ ou encore $CsAlTiO_4$. La présence d'ions Ti^{3+} de grand rayon ionique (Tableau II.5) permet d'agrandir la taille des tunnels de la hollandite et facilitent alors l'insertion du césium (paragraphe I.2.1.3) [31]. La présence excédentaire de «rutile réduit TiO_{2-x}» dans la céramique serait aussi indispensable pour éviter l'apparition de phases titanates secondaires et stabiliser la hollandite [32, 42, 45]. La difficulté de cette synthèse réside dans le contrôle redox du milieu, qui détermine le rapport Al^{3+}/Ti^{3+} dans la composition finale de la hollandite.

Les conditions d'élaboration de la composition de référence du CEA ($Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$) seront décrites dans le paragraphe I du chapitre III car il s'agit d'une composition que nous avons retenue pour nos études. Elles reposent sur un frittage sous air d'un mélange de précurseurs obtenu par voie alcoxyde sans ajout excédentaire de TiO_2, à la différence du protocole de l'ANSTO. Dans ce cas, la présence d'ions trivalents de taille suffisamment importante permet l'incorporation des ions Cs^+ dans les tunnels de la hollandite sans qu'il soit nécessaire de réduire une fraction des ions Ti^{4+} au sein de la structure. La hollandite ainsi synthétisée est monophasée [2, 3, 70].

Par conséquent, le protocole expérimental de la préparation de la hollandite ferrifère (CEA) est largement simplifié par rapport au frittage sous charge de la hollandite titanifère (ANSTO) sous des conditions redox difficiles à contrôler. Cependant, dans tous les cas, la voie alcoxyde de préparation du mélange de précurseurs, constitue, une synthèse très onéreuse pour être envisagée dans le cas du confinement de déchets nucléaires. C'est en partie pour cette raison que nous avons préférentiellement préparé nos échantillons de céramiques hollandite par voie oxyde dans notre étude.

III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HOLLANDITES DE TYPE ALUMINO-TITANATE DE BARYUM ET DE CESIUM (AVEC OU SANS FER)

Nous détaillerons ici uniquement les propriétés physico-chimiques des compositions références de l'ANSTO et du CEA Marcoule ($Ba_xCs_y(Al^{3+},Ti^{3+})_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, respectivement) car elles constituent, à l'heure actuelle, les matériaux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de caractérisations en terme de propriétés physico-chimiques. Leurs propriétés thermodynamiques, physiques et thermiques seront présentées ainsi que leur conductivité ionique, leur durabilité chimique et leur stabilité sous irradiation.

III.1. Approche Thermodynamique

Le diagramme de phase $BaO\text{-}Cs_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}TiO_2\text{-}Ti_2O_3\text{-}Fe_2O_3$ constitué de six oxydes différents n'est malheureusement pas connu. Des études menées par le CEA tentent de l'établir à partir des données expérimentales de la littérature concernant toutes les phases issues de ce système complexe, constituées de deux ou plusieurs de ces oxydes. Néanmoins, ces études n'ont pas encore abouti en raison de la faible quantité de sources disponibles, notamment concernant Cs_2O [71]. Par conséquent, les diagrammes avec Cs_2O ne sont pas encore établis. Néanmoins, ces études ont déjà montré que les céramiques de composition $Ba_xAl_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$ sont situées dans le domaine triphasé : hollandite, $(Ti_{1-x}Al_x)O_{(2-x/2)}$ et $BaTi_4O_9$, sous atmosphère oxydante à 1200°C (Figure II.14 a). A plus haute température (1350°C), la hollandite est en équilibre avec TiO_2 et $Ba_2Ti_9O_{20}$.

Nous avons reporté uniquement dans ce mémoire les diagrammes ternaires ($BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}TiO_2$) et ($BaO\text{-}Fe_2O_3\text{-}TiO_2$) (Figure II.14) qui nous permettront de mieux comprendre la présence de certaines phases secondaires observées lors de nos synthèses de hollandite. Ils indiquent notamment la présence de nombreux titanates ($BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$, $BaTi_2O_5$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $BaTiO_3$, Fe_2TiO_5, $Ba_4Fe_2Ti_{10}O_{27}$..).

Le caractère congruent ou non de la fusion de la hollandite n'a pas été beaucoup étudié dans la littérature qui indique de plus des contradictions. En effet, les Ba-Al-hollandites seraient des composés à fusion congruente d'après Roth et Kudoh [51, 72] mais à fusion non congruente d'après Hartman et al [47]. C'est pourquoi, lors de notre étude, nous nous sommes attachés à déterminer cette caractéristique importante notamment pour la synthèse de monocristaux ou pour l'obtention de hollandite par fusion.

Afin de disposer d'informations quantitatives sur la stabilité thermodynamique de la hollandie ferrifère, le CEA envisage actuellement de déterminer l'énergie libre de formation ΔG_f de la hollandite $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ à partir de son enthalpie ΔH_f et de son entropie ΔS_f de formation. Une méthode voisine de celle développée par Putnam et al. pour

déterminer l'enthalpie libre de formation de la zirconolite pourra, dans ce cas, être mise en oeuvre. L'enthalpie de formation ΔH_f sera obtenue à partir de données thermodynamiques disponibles dans la littérature concernant les oxydes simples ou les carbonates nécessaires pour former la hollandite et de leur enthalpie de dissolution dans un flux déterminée expérimentalement. L'enthalpie de dissolution de la hollandite dans ce flux devra aussi être mesurée. L'entropie de formation ΔS_f, quant à elle, pourra être déterminée à partir de l'évolution de la capacité calorifique C_p de la hollandite avec la température [73]. Ce travail constitue l'un des objectifs de la thèse de Mlle Leinekugel-Le-Cocq portant sur l'étude structurale et thermodynamique de la céramique ferrifère de référence du CEA, effectuée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (2002-2005).

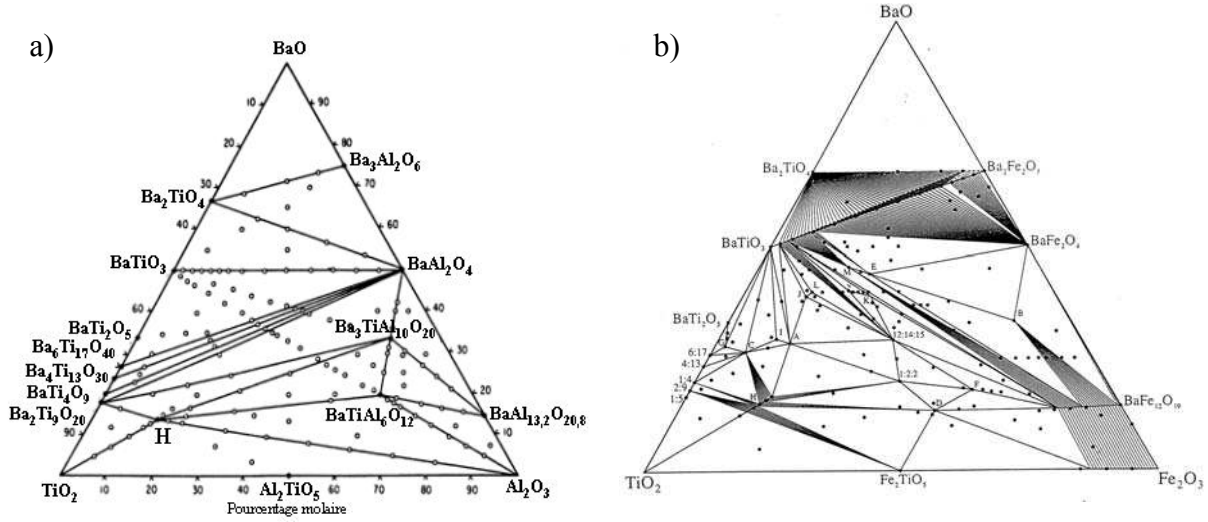


Figure II.14 : (a) Diagramme de phases BaO-TiO_2-Al_2O_3 à 1200°C [74] (H: hollandite). (b): Diagramme de phases BaO-Fe_2O_3-TiO_2 entre 1250-1275 °C [75]. Les chiffres indiquent les stœchiométries des cations. Les points de ces diagrammes représentent les compositions synthétisées pour établir ces diagrammes de phase.

Par conséquent, la stabilité thermodynamique de la hollandite est actuellement inconnue mais des recherches sont actuellement menées dans ce domaine.

III.2. Propriétés physiques et thermiques

Les principales propriétés physiques et thermiques, répertoriées dans le Tableau II.6, concernent des céramiques hollandite de type $Ba_xAl_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$. Ces différentes propriétés n'ont pas été étudiées, à notre connaissance, sur des (Ba,Cs)-hollandites.

La céramique hollandite constitue un matériau relativement dense (Tableau II.6), suggérant une faible porosité. Cela limite alors la surface d'échange avec éventuellement de l'eau lors du stockage du césium radioactif et ainsi une éventuelle dissémination du césium.

Par ailleurs, elle présente une bonne stabilité thermique. En effet, son point de fusion est relativement élévé et sa conductivité thermique est deux fois plus élevée que celle des verres borosilicatés (Tableau II.6) [76, 77]. Cette importante conductivité thermique réduit le

gradient de température dû au césium (effet thermique consécutif à la décroissance des isotopes radioactifs du césium, paragraphe II.1.1 du chapitre I) entre le cœur et la surface du matériau, réduisant ainsi les risques de fracturation. Cependant, la hollandite peut présenter des transformations structurales avec la température (transformation de la structure monoclinique à la structure quadratique entre 100 et 300°C –paragraphe I.1-, transformation ordre-désordre au sein des tunnels –paragraphe I.2.2.3-). Néanmoins, les (Ba,Cs)-hollandites sont le plus souvent quadratiques, le césium possédant un rayon ionique élevé (Figure II.1). De plus, la transformation ordre-désordre (paragraphe I.2.2.3) s'effectue entre 600 et 1000°C, température bien supérieure à celle attendue au cours du stockage (300°C au cœur du colis lorsque la céramique est chargée à 5% massiques de Cs_2O).

Tableau II.6 : Caractéristiques physiques et thermiques de hollandite de type $Ba_xAl_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$.

Propriétés	Valeurs
densité [78, 79]	3,9-4,2
T_{fusion} [51]	1480 °C
conductivité thermique k [22-1000°C] [80] [22-800°C] [78]	2,7–3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ 1,78-1,47 $W.m^{-1}.K^{-1}$
chaleur spécifique C_p [20-500°C] [80]	0,6-0,8 $J.g^{-1}.K^{-1}$
diffusivité thermique D [20-700°C] [80]	1,1-0,9 10^6 $m^2.s^{-1}$
coefficient d'expansion thermique α [22-1000°C] [17, 54, 78]	8 à 11.10^{-6} K^{-1}

Par conséquent, la hollandite présente des propriétés thermiques et physiques satisfaisantes pour le conditionnement du césium radioactif.

III.3. Conductivité ionique

De par l'existence de tunnels dans une direction privilégiée de sa structure et la coexistence de lacunes et de cations A faiblement chargés au sein de ces derniers, certaines compositions de hollandite ont été envisagées pour des applications en tant que conducteurs ioniques. En effet, l'existence simultanée de cations A et de lacunes dans les sites A de la structure facilite les déplacements ioniques le long des tunnels. Toutefois, de tels déplacements ne sont possibles que si la barrière de potentiel à franchir par les cations A est relativement faible. L'ordre de grandeur de la conductivité ionique et de son énergie d'activation pour des conducteurs ioniques est de 10^{-2}-10^{-1} $S.cm^{-1}$ et de 0,22-0,07 eV, respectivement, à 298 K [28]. La littérature présente une grande diversité de valeurs de la conductivité σ de la hollandite, de son énergie d'activation Ea_σ ainsi que de l'énergie d'activation de saut des cations A d'un site à l'autre Ea_s (hauteur de la barrière de potentiel), comme l'illustre le Tableau II.7. La différence de la conductivité entre les mesures sur monocristal et poudre peuvent assez bien se comprendre, étant donné que dans une telle structure, la conductivité est unidimensionnelle. Dans la poudre, les cristallites ne sont pas tous orientées de manière telle que la direction du champ électrique soit selon la direction des tunnels. De plus, pour les poudres (céramiques), les joints de grains vont aussi réduire la

conductivité du matériau. Pour les Ba-hollandites, l'énergie d'activation de saut local d'un site à l'autre serait comprise entre 0,17 et 0,51 eV mais la conductivité en elle-même a été peu étudiée. Elle serait néanmoins de 5 ordres de grandeur inférieure à celle des K-hollandites (qui ont fait l'objet de nombreuses études en tant que conducteurs ioniques), en raison de la répulsion électrostatique importante entre les cations Ba^{2+} (deux fois plus chargés que les ions K^+). **Par conséquent, il paraît plus judicieux de synthétiser des (Ba,Cs)-hollandites plutôt que des Cs-hollandites pour le confinement du césium radioactif afin que les cations Ba^{2+} limitent la mobilité des cations Cs^+ le long des tunnels.** La mobilité des cations A dans la structure de la hollandite est une information primordiale pour son application en tant que matrice de confinement de déchets radioactifs (rétention des ions radioactifs dans les tunnels). C'est pourquoi, étant donnée la diversité des résultats de la littérature, nous avons mesuré nos propres valeurs de conductivité (valeurs, énergies d'activation) pour certaines de nos céramiques de hollandite. Ces résultats sont reportés et discutés dans le paragraphe du II.2.3.2. du chapitre III.

Tableau II.7 : Exemples de valeurs de la conductivité σ, de son énergie d'activation Ea_σ et de l'énergie d'activation de saut Ea_s des cations A le long des tunnels pour des hollandites dont la composition est indiquée. Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux (C) ou des poudres (P).

Composition	Nature	σ en $S.cm^{-1}$	$E_a(\sigma)$ en eV	$E_a(s)$ en eV
$Ba_xMg_xTi_{8-x}O_{16}$	C [55]	-	-	0,17 (213-293K)
	P [81]	-	-	0,24
	P [82]	-	-	0,24 (125-300 K)
$Ba_xFe_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$	P [63]	$1,4\ 10^{-6}$ (298 K)	0,301 (373-673 K)	0,51 (373-673 K)
$Ba_xAl_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$	P [83]	-	-	0,47 et 0,95-2,47
	P [82]	-	-	0,45 (125-300 K)
$Ba_xGa_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$	P [82]	-	-	0,38 (125-300 K)
$K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$	C [84]	0,22 (298K);	0,034 (77-298 K)	-
	C [85]	-	0,06	-
	C [86]	-	0,26	-
	P [87]	-	0,80-1,16 (400-800K)	-
	C [88]	0,22 (298K);	0,032 (298 K)	-
$K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$	C [85]	-	0,08	-
	C [86]	-	0,30	-
	P [87]	-	0,58-0,78 (400-800K)	-
$K_xZn_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$	P [87]	-	0,54-0,72 (400-800K)	-

III.4. Durabilité chimique

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, la durabilité chimique d'une matrice destinée au confinement du césium radioactif (comme tout autre radionucléide) est une propriété extrêmement importante. Dans le cas de la hollandite titanifère (le plus souvent, $Ba_1Cs_{0,1}Al_{1,5}Ti_{6,5}O_{16}$ +0,5 TiO_2, 1,66% massiques de Cs_2O) et ferrifère ($Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, 5% massiques de Cs_2O), un certain nombre de tests de lixiviation ont été réalisés, montrant que leur durabilité chimique est du même ordre de

grandeur. Les différents notions utilisées dans ce paragraphe sont définis en Annexe VII. Ces deux hollandites possèdent, en outre, un comportement relativement similaire en terme de vitesse de lixiviation. La vitesse initiale d'altération, basée sur le relâchement du césium, est égale à 0,02 $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 100°C (mesurée entre 0 et 1 jour en mode soxhlet dans de l'eau pure). Cette vitesse de relâchement du césium chute rapidement avec le temps de deux ordres de grandeur pour atteindre ensuite 6. 10^{-4} $g.m^{-2}j^{-1}$ entre 25 et 56 jours de test, [70, 89] comme indiqué sur la Figure II.15. Sur cette figure sont reportés les résultats de tests de lixiviation réalisés sur les pastilles polies ou non de hollandites ferrifères. Il apparaît que les pastilles non polies possèdent une vitesse d'altération moindre. Cette différence résulte du fait que l'extrême surface des pastilles de hollandite est appauvrie en césium (faible volatilisation lors du frittage) sur une épaisseur de 1 à 2 μm (caractérisation par SIMS-TOF, spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol [89]), supérieure à l'épaisseur de hollandite altérée lors du test (quelques dizaines de nm [69, 89]). Par conséquent, les résultats de tests de durabilité chimique sont uniquement comparables, à états de surface identiques des échantillons de céramiques. Par ailleurs, dans le cas de la hollandite ferrifère (Figure II.16), le relargage du césium est plus important que celui du baryum, ce qui n'est pas vrai pour la hollandite titanifère [68, 69, 89-91]. Cette différence de comportement entre la hollandite titanifère et ferrifère n'est actuellement pas encore expliquée. Des tests statiques à 90°C ont également montré une durabilité chimique semblable entre les hollandites titanifère et ferrifère avec une vitesse moyenne d'altération en césium de 8. 10^{-5} $g.m^{-1}j^{-1}$ entre 7 et 30 jours de tests.

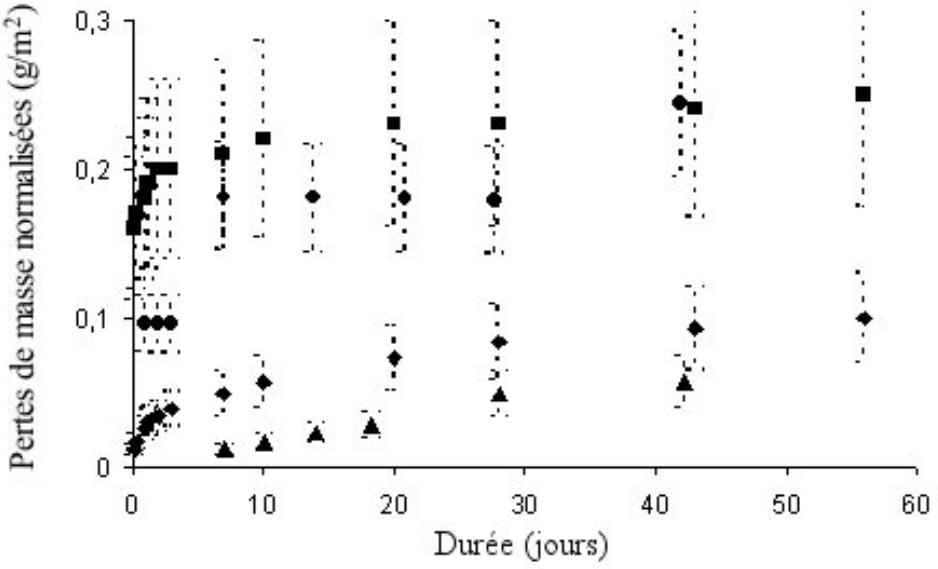


Figure II.15 : Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées (g/m^2) en césium pendant un test de lixiviation en mode soxhlet à 100°C pour un échantillon de composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ poli (■), non poli (2 essais ▲et ◆) et pour un échantillon poli de composition $Ba_1Cs_{0,1}Al_{1,5}Ti_{6,5}O_{16}$ (+0,5 TiO_2) (●) [70].

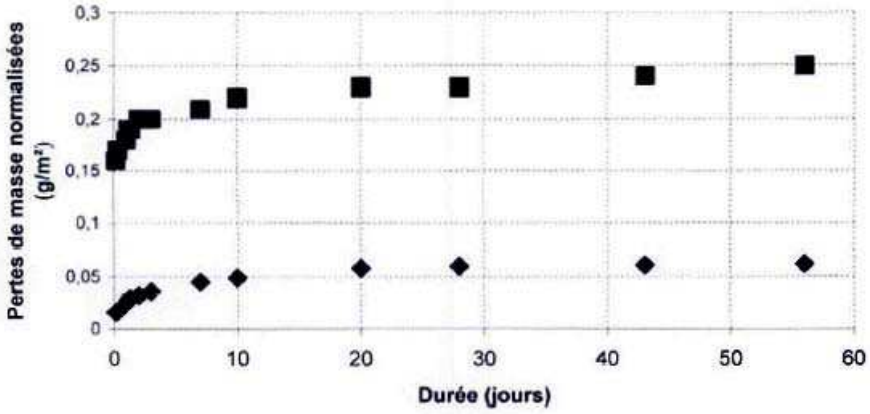


Figure II.16 : Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées en césium (■) et de baryum (◆) obtenues sur un échantillon de composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ poli lors d'un test en mode soxhlet à 100°C [89]

Des travaux, en plus grand nombre, sur les hollandites titanifères ont montré que leur durabilité chimique est peu affectée par une augmentation de la température (facteur 10 entre 90 et 150°C) [68, 69] ou par la valeur du pH (facteur 5 sur la gamme de pH de 2,5 à 12,9) [69].

Les mécanismes évoqués pour rendre compte de l'altération de la hollandite de composition $Ba_xCs_y(Al^{3+},Ti^{3+})_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$ sont les suivants [90, 92]:

- le relâchement quasi-instantané des ions Cs^+ et Ba^{2+} de surface (joints de grains ou pores et éventuellement phases mineures solubles notamment $CsAlTiO_4$), par extraction sélective d'un réseau intact par échange ionique. Ce relâchement est proportionnel à la surface de matériau exposé. Il concerne une épaisseur de 1 à 2 nm [90].
- la dissolution rapide de la structure proprement dite, indiquée par le relâchement de Ba et de Al. Elle conduit à une baisse du pH de la solution due à la libération de protons selon la réaction :

$$Al^{3+}_{Hollandite} + nH_2O \rightarrow [Al(OH)_n^{(3-n)+}]_{aqueux} + nH^+ \text{ avec n compris entre 1 et 3.}$$

Ces espèces hydroxydes, de constantes de solubilité assez faibles, précipitent à la surface de l'échantillon, sous forme d'un gel selon :

$$[Al(OH)_n^{(3-n)+}]_{aqueux} + (3-n)H_2O \rightarrow [Al(OH)_3]_{gel} + (3-n)H^+$$

C'est pourquoi une couche d'altération enrichie en aluminium de quelques monocouches (1-2 nm) est observée (par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie de photoélectrons induits par ayons X) [92].

- Simultanément, Ti est aussi relâché sous forme $Ti(OH)_x^{(4-x)+}$ qui précipite également sous forme d'un gel riche en Ti qui se combine au gel riche en Al [68, 89, 91].

Les cations Ba^{2+} et Cs^+ sont dissous en solution tant que le gel à base de (Al, Ti) n'est pas suffisamment dense. Ce gel joue ensuite le rôle de barrière de protection et empêche le relâchement du césium et du baryum car leur diffusion à travers le gel est quasiment nulle. A

partir de ce modèle d'altération, nous pourrions penser que l'aluminium est déterminant pour les performances de la durabilité de la hollandite, comme pour les matrices vitreuses. Cependant, des essais réalisés sur des hollandites sans aluminium ont montré que leur durabilité chimique était aussi bonne que les précédentes [69]. Par conséquent, le titane serait seul responsable de cette haute résistance à la lixiviation.

La durabilité chimique de la hollandite est ainsi de deux ordres de grandeur supérieure à celle des verres borosilicatés (2. 10^{-2} $g.m^{-2}j^{-1}$, test soxhlet [93], lorsque la formation de phases secondaires telles que $CsAlTiO_4$ est évitée [60]. C'est pourquoi, la hollandite constitue à l'heure actuelle une bonne candidate pour le confinement spécifique du césium radioactif.

III.5. Stabilité sous irradiation

A notre connaissance, aucune expérience de fabrication de hollandite avec du césium radioactif n'a été réalisée, pour évaluer sa tenue à l'auto-irradiation. Seules des irradiations externes par des particules α, neutrons, ions lourds ou par des électrons issus d'un microscope électronique en transmission ont été effectuées sur des hollandites pures ou sur des échantillons de Synroc. Les résultats de ces irradiations seront détaillés dans le paragraphe I.4. du chapitre V. Les trois premiers types d'irradiation ont été menés pour simuler l'effet des particules et des noyaux de recul α émis par les phases avoisinantes (contenant des émetteurs α) de la hollandite dans le Synroc et ne sont donc plus à considérer dans le cadre d'un conditionnement spécifique du césium radioactif. Les essais d'irradiation externe aux électrons issus d'un microscope surestiment les effets d'irradiation engendrés par les particules βγ émises par le césium radioactif dont la décroissance est rappelée par l'équation (II.2), en raison du fort débit de dose appliqué. Par conséquent, à notre connaissance, la stabilité sous irradiation de la hollandite n'a pas été démontrée à l'heure actuelle.

$$^{13x}_{55}Cs^{+} \xrightarrow{\beta^-} (^{13x}_{56}Ba^{2+})^{*} + e^{-} \xrightarrow{\gamma} {}^{13x}_{56}Ba^{2+} + \gamma \qquad (x=4,5,7) \qquad \textbf{(II.2)}$$

Néanmoins, certaines réflexions ont été conduites sur le comportement de la hollandite lors de la transmutation du césium radioactif. La capacité des ions titane à changer de degré d'oxydation dans la structure hollandite devrait permettre d'accommoder les électrons émis lors de la désintégration du césium. En effet, l'électron émis peut être accepté par les ions Ti^{4+} de la structure se réduisant en ions Ti^{3+} qui restent stables en coordinence octaédrique dans les sites du réseau [1, 94]. Ce n'est pas le cas d'autres matrices proposées pour le confinement du césium telle que la pollucite (paragraphe II.4.1.2.du chapitre I). Néanmoins, nous pouvons nous interroger sur les effets de ces irradiations βγ sur les propriétés structurales et physico-chimiques (durabilité chimique) de la hollandite car de telles irradiations sont susceptibles d'induire des déplacements atomiques et des excitations électroniques. De plus, concernant les défauts ponctuels, sont–ils induits en grande quantité, vont-ils avoir tendance à s'accumuler ou s'auto-guérir...

IV. OBJECTIFS DU TRAVAIL DE LA THESE

Des (Ba-Cs)-hollandites ferrifères synthétisées par un procédé relativement simple (voie alcoxyde et frittage sous air), ont été récemment obtenues monophasées. Elles présentent une importante capacité d'accueil du césium et du baryum et une excellente durabilité chimique. Comme d'autres hollandites ayant fait l'objet d'un nombre d'études plus important (telles que $Ba_xCs_y(Al^{3+},Ti^{3+})_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$), elles devraient aussi accepter le rubidium et le strontium et posséder de bonnes propriétés physiques et thermiques. Ces caractéristiques font de cette hollandite une des meilleures candidates à l'heure actuelle pour le confinement spécifique du césium radioactif. Néanmoins, des points restent à approfondir. Par exemple, la synthèse par voie alcoxyde constitue un mode opératoire complexe et coûteux (prix des alcoxydes) pour être industrialisé, la voie oxyde serait préférable. De plus, la stabilité de la hollandite sous irradiation βγ émis par le césium radioactif n'est pas encore démontrée. C'est dans ces différentes directions que s'inscrit notre étude dont les objectifs sont les suivants :

- Explorer la synthèse par voie oxyde pour incorporer du césium dans la hollandite. En effet, la voie oxyde a déjà été utilisée (paragraphe II de ce chapitre) auparavant mais essentiellement pour la synthèse de Ba-hollandites.

- Etudier l'influence de la composition chimique de la hollandite de composition générale $(Ba_xCs_y)C_zTi_{8-z}O_{16}$, (effet de l'incorporation du césium, du taux d'occupation des tunnels x+y, de la nature des cations C divalents ou trivalents) sur sa structure, sa microstruture (densité, existence de phases secondaires) et sur certaines de ses propriétés (température de fusion, durabilité chimique, conductivité ionique, comportement sous irradiation β...).

- Evaluer la résistance aux irradiations βγ émises par le césium radioactif simulées lors de notre étude par des irradiations électroniques externes, au niveau structural ou à l'échelle atomique (création de défauts ponctuels). Il s'agit aussi d'estimer son aptitude à restaurer son état initial lors de traitements thermiques, la température au début du stockage pouvant atteindre 300°C au cœur du colis.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier Science, pp.233-334 (1988).

[2] G. Leturcq, F. Bart, A. Comte, brevet n°E.N.01/15972 (2001).

[3] F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, *Conditionnement du césium: synthèse des études de faisabilité scientifique des céramiques de type hollandite*, rapport CEA, CEA/DEN/VRH/DIEC/SCDV/2002.26 (2002).

[4] *http://euromin.w3sites.net/mineraux/hollandite.html*.

[5] H. Miura, *Mineralogical Magazine* **13** (3), 119 (1986).

[6] J. E. Post, R. B. Von Dreele, P. R. Buseck, *Acta Crystallographica* **B38**, 1056 (1982).

[7] P. Wellman, *Journal of the Geological Society of Australia* **19** (4), 471 (1973).

[8] K. Norrish, *Mineralogical Magazine* **29** (212), 496 (1951).

[9] S. Foley, H. Höfer, G. Brey, *Contributions to Mineral Petroleum* **117**, 164 (1994).

[10] I. S. E. Carmichael, *Contributions to Mineralogy and Petrology* **15**, 24 (1967).

[11] R. H. Mitchell, V. N. Yakovenchuk, A. R. Chakhmouradian, P. C. Burns, Y. A. Pakhomovsky, *The Canadian Mineralogist* **38**, 617 (2000).

[12] R. G. Platt, *Mineralogical Magazine* **58**, 49 (1994).

[13] A. P. Jones, J. V. Smith, J. B. Dawson, *Journal of Geology* **90**, 435 (1982).

[14] M. T. Dmitriyeva, R. K. Rastsvetayeva, N. B. Bolotina, M. N. Novgorodova, *Doklady Rossiyskoy Akademii Nauk SSSR* **325** (5), 1021 (1992).

[15] J. T. Szymanski, *Canadian Mineralogist* **24**, 67 (1986).

[16] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. T. Qui, *Acta Crystallographica* **B42**, 162 (1986).

[17] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B46** (3), 599 (1990).

[18] R. W. Cheary, R. Thompson, P. Watson, *Materials Science Forum* **228-231**, 777 (1996).

[19] L. C. Nistor, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Journal of Solid State Chemistry* **109**, 152 (1994).

[20] L. A. Bursill, *Acta Crystallographica* **B35**, 530 (1979).

[21] R. W. Cheary, J. Kwiatkowska, *Journal of Nuclear Materials* **125** (2), 236 (1984).

[22] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).

[23] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **B45**, 205 (1989).

[24] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B47**, 325 (1991).

[25] H. W. Zandbergen, P. L. A. Evostijn, F. C. Mijhloff, *Materials Research Bulletin* **22**, 431 (1987).

[26] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B42** (3), 229 (1986).

[27] J. E. Post, C. W. Burnham, *American Mineralogist* **71**, 1178 (1986).

[28] E. Fanchon, *Etude structurale de conducteurs ioniques unidimensionels de type hollandite*, Thèse de l'Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble (1987).

[29] J. Zhang, C. W. Burnham, *American Mineralogist* **79**, 168 (1994).

[30] W. Sinclair, G. M. Mclaughin, A. E. Ringwood, *Acta Crystallographica* **B36** (12), 2913 (1980).

[31] R. W. Cheary, *Materials Science Forum* **27-28**, 397 (1988).

[32] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 73 (1986).

[33] J. M. Loezos, T. A. Vanderah, A. R. Drews, *Powder diffraction* **14** (1), 31 (1999).

[34] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **A48**, 15 (1992).

[35] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 295 (1986).

[36] L. A. Bursill, G. Grzinic, *Acta Crystallographica* **B36**, 2902 (1980).
[37] A. Pring, D. A. Jefferson, *Mineralogical Magazine* **47**, 65 (1983).
[38] F. C. Mijhloff, D. J. W. Ijdo, H. W. Zandbergen, *Acta Crystallographica* **B41**, 98 (1985).
[39] X. J. Wu, Y. Fujiki, M. Ishigame, S. Horiuchi, *Acta Crystallographica* **A47**, 405 (1991).
[40] E. Fanchon, J. L. Hodeau, J. Vicat, *Journal of Solid State Chemistry* **92**, 88 (1991).
[41] K. L. Smith, G. R. Lumpkin, *Defects and Processes in the Solid State*, 401 (1993).
[42] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, *Radioactive Waste Forms for the Future*, 233 (1988).
[43] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, N. G. Ware, *Geochemical Journal* **13**, 141 (1979).
[44] N. B. Bolotina, M. T. Dmitrieva, R. K. Rastsvetaeva, *Soviet Physics Crystallography* **37** (3), 311 (1992).
[45] S. E. Kesson, *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle* **4** (1), 53 (1983).
[46] S. E. Kesson, T. J. White, *Journal of Solid State Chemistry* **63** (1), 122 (1986).
[47] J. S. Hartman, E. R. Vance, W. P. Power, J. V. Hanna, *Journal of Materials Research* **13** (1), 22 (1998).
[48] H. U. Beyeler, C. Schüler, *Solid State Ionics* **1**, 77 (1980).
[49] T. Birchall, N. N. Greenwood, A. F. Reid, *Journal of the Chemical Society* **A**, 2382 (1969).
[50] M. L. Carter, E. R. Vance, H. Li, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **807**, 249 (2004).
[51] R. S. Roth, *National Measurement Laboratory Office of Measurements for Nuclear Technology- Annual Report*, 42 (1981).
[52] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B43**, 28 (1987).
[53] M. C. Cadée, G. C. Verschoor, *Acta Crystallographica* **B34**, 3554 (1978).
[54] T. M. Sabine, A. W. Hewat, *Journal of Nuclear Materials* **110**, 173 (1982).
[55] J. C. Dryden, A. D. Wadsley, *Transactions Faraday Society* **54**, 1574 (1958).
[56] E. Fanchon, J. Vicat, J. L. Hudeau, *Acta Crystallographica* **B43**, 440 (1987).
[57] J. Schmachtel, Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch* **35B**, 332 (1980).
[58] M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa, K. Tsukimura, *Journal of Solid State Chemistry* **66**, 56 (1987).
[59] G. Bayer, W. Hoffman, *The American Mineralogist* **51**, 511 (1966).
[60] M. L. Carter, E. R. Vance, H. Li, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries IX* **155**, 21 (2004).
[61] S. Myhra, H. E. Bishop, J. C. Riviere, *Surface technology* **25**, 259 (1985).
[62] L. A. Bursill, A. R. Wilson, *Acta Crystallographica* **A33**, 672 (1977).
[63] K. Iwauchi, Y. Ikeda, *physica status solidi* **a** (130), 449 (1992).
[64] L. A. Bursill, Kwiatkowska, *Journal of Solid State Chemistry* **52**, 45 (1984).
[65] K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, J. L. Woolfrey, *Metals Forum* **6** (2), 112 (1983).
[66] R. G. Dosch, C. J. Northrup, T. J. Headley, *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 330 (1985).
[67] M. L. Carter, E. R. Vance, G. R. Lumpkin, E. Loi, *Materials Research Symposium Proceedings* **663**, 381 (2001).
[68] M. L. Carter, E. R. Vance, J. V. Hanna, Z. zhang, E. Loi, D. R. G. Mitchell, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries V* **107**, 325 (1999).

[69] M. L. Carter, E. R. Vance, D. R. G. Mitchell, J. V. Hanna, Z. Zhang, E. Loi, *Journal of Materials Research* **17** (10), 2578 (2002).
[70] F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries IX* **155**, 11 (2004).
[71] F. Defoort, *Calculs thermodynamiques utilisant la base de données "hollandite" BATT: BaO-Al_2O_3-TiO_2-Ti_2O_3*, rapport CEA, CEA/DEN/SETEX/LTEM/2003.315 (2003).
[72] Y. Kudoh, H. Bannai, S. Yoshikado, Y. Onoda, Y. Fujiki, *Yogyo-Kyokai-Shi-* **96** (1), 97 (1988).
[73] R. L. Putnam, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, J. L. Shapiro, R. Stevens, J. Boerio-goates, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **556**, 11 (1999).
[74] J. P. Guha, *Journal of Solid State Chemistry* **34**, 17 (1980).
[75] T. A. Vanderah, J. M. Loezos, R. S. Roth, *Journal of Solid State Chemistry* **121**, 38 (1996).
[76] H. Matzke, E. Vernaz, *Journal of Nuclear Materials* **201**, 295 (1993).
[77] J. Lefèvre, *Les déchets nucléaires*, Collection du commissariat à l'énergie atomique, (1986).
[78] T. Advocat, C. Guy, *Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue*, rapport CEA, CEA/DEN/DDIN/DPRGD/2001.3 (2001).
[79] F. Bart, F. Marsal, F. Audubert, P. Perouty, J. L. Chouchan, T. Advocat, *Céramiques à base de hollandite pour le conditionnement du césium: premier bilan*, rapport CEA, CEA/ DEN/VRH/DIEC/SCDV/2000.23 (2000).
[80] W. J. Buykx, *Journal of Nuclear Materials* **107** (1), 78 (1982).
[81] J. Singer, H. E. Kautz, W. L. Fielder, J. S. Fordyce, *Fast Ion Transport in Solids*, 653 (1973).
[82] R. W. Cheary, J. C. Dryden, *Philosophycal Magazine B* **64** (6), 709 (1991).
[83] Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kudoh, T. Erata, S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **28-30**, 179 (1988).
[84] S. K. Khanna, G. Grüner, R. Orbach, H. U. Beyeler, *Physical Review Letters* **47** (4), 255 (1981).
[85] S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Solid State Ionics* **7**, 335 (1982).
[86] S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Solid State Ionics* **9-10**, 1305 (1983).
[87] J. M. Réau, J. Moali, P. Hagenmuller, *Journal of Physical Chemical Solids* **38** (12), 1395 (1977).
[88] H. P. Weber, H. Schulz, *Journal of Chemical Physics* **85** (1), 475 (1986).
[89] F. Bart, H. Rabiller, G. Leturcq, D. Rigaud, *Atalante 2004, Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Cdrom*, P3 (2004).
[90] S. Myhra, D. K. Pham, R. S. C. Smart, P. S. Turner, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **XIII**, 249 (1990).
[91] M. L. Carter, E. R. Vance, *Pocrim2/CEA*, .
[92] D. K. Pham, S. Myhra, P. S. Turner, *Journal of Materials Research* **9** (12), 3174 (1994).
[93] J. L. Nogues, *Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission*, Thèse de l'Université des sciences et techniques du Languedoc (1984).
[94] P. E. Fielding, T. J. White, *Journal of Materials Research* **2**, 387 (1987).

Chapitre III: Synthèse et caractérisations des matériaux de type hollandite

I. Synthèse de céramiques hollandite par voie alcoxyde et caracterisations 74

I.1. Protocoles expérimentaux 74

I.2. Caractérisations des céramiques 75

II. Synthèse de céramiques hollandite par voie oxyde et caractérisations 77

II.1. Optimisation du protocole de synthèse 77

II.1.1. Un simple frittage à l'état solide 77

II.1.2. Optimisation du protocole de synthèse par voie oxyde 84

II.1.3. Application du protocole de synthèse optimisé à des céramiques de type (Ba-Cs)-hollandites 87

II.2. Elaboration et caractérisations de hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ 90

II.2.1. Connaissances sur le domaine de stabilité des hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ 91

II.2.2. Caractérisations des céramiques $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ 92

II.2.3. Autres caractéristiques physico-chimiques des échantillons de hollandite 106

III. Elaboration et caractérisation de monocristaux de hollandite 115

III.1. Etat de l'art de la synthèse de monocristaux de hollandite 115

III.2. Hollandites à fusion congruente ou non 116

III.3. Obtention par fusion 117

III.3.1. La fusion de zone 118

III.3.2. Le refroidissement lent 119

III.4. Synthèse par flux 120

III.4.1. Principe de la méthode du flux 120

III.4.2. Détermination des conditions de synthèse de cristaux de hollandite 121

IV. Conclusions du chapitre IIII 128

V. References bibliographiques 130

Chapitre III: Synthèse et caractérisations des matériaux de type hollandite

Les matrices de type hollandite ont tout d'abord été développées dans le cadre du confinement de l'ensemble des déchets radioactifs dans la céramique mutiphasée Synroc, développée par l'ANSTO. La synthèse de ce matériau reposait sur le frittage sous charge en atmosphère réductrice de précurseurs obtenus par voie alkoxyde (paragraphe II du chapitre II). Par la suite, les hollandites, envisagées pour le confinement spécifique du césium radioactif, ont tout d'abord été choisies de composition similaire à celle utilisée dans le Synroc $Ba_xCs_y(Al^{3+},Ti^{3+})_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$ (composition référence de l'ANSTO) et synthétisées de la même manière. Ensuite, afin de simplifier le mode de synthèse (nécessité de réduction des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} pour insérer du césium dans de telles compositions), une hollandite contenant des ions Fe^{3+} plutôt que des ions Ti^{3+}, de composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (composition référence du CEA Marcoule), a été envisagée. Le CEA a montré que, dans ce cas, des céramiques de cette composition pouvaient être obtenues monophasées par frittage sous air de précurseurs obtenus par voie alcoxyde, ce qui simplifie grandement la synthèse de ces matériaux [1]. Néanmoins, ce mode opératoire constitue à l'heure actuelle un protocole relativement coûteux pour être industrialisé en raison du prix élevé des alcoxydes. C'est pourquoi, en collaboration avec le CEA, nous avons étudié la synthèse de hollandites par **frittage sous air à partir de précurseurs oxydes et carbonates**. Néanmoins, la voie oxyde est susceptible d'engendrer des difficultés supplémentaires car un mélange d'oxydes et de carbonates est moins réactif et moins homogène que celui obtenu par voie alcoxyde (mise en solution des réactifs). De plus, les précurseurs oxydes et carbonates possède une quantité supérieure d'impuretés pouvant engendrer la formation de phases parasites supplémentaires au sein de la céramique, les alcoxydes étant très purs (distillation). Ce mode de synthèse de hollandite a auparavant été étudié par quelques auteurs mais essentiellement sur des Ba-hollandites (paragraphe II du chapitre II). En outre, les seules références bibliographiques [2-4] portant sur ce type de synthèse pour des (Ba,Cs)-hollandites ne reportent, malheureusement, que rarement des résultats de microscopie électronique à balayage ou d'analyse chimique, ce qui est fort regrettable étant donné la forte tendance à la volatilisation du césium et sa grande aptitude à former des phases hydrosolubles, plus ou moins bien cristallisées. C'est pourquoi, il est difficile de juger à partir des résultats de la littérature de l'aptitude de la voie oxyde pour la préparation de (Ba,Cs)-hollandites. D'autre part, nous

avons aussi étudié **l'influence de la composition chimique des hollandites** sur leur structure, microstructure et capacité d'insertion du césium, en jouant en particulier sur la nature des cations trivalents.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la méthode de synthèse par voie alcoxyde utilisée par le CEA et les caractérisations relatives à des échantillons de hollandite de référence obtenus par cette méthode. Ensuite, sera reportée l'étude de la voie oxyde que nous avons mis en oeuvre (optimisation du procédé de synthèse) ainsi que l'influence de la composition chimique sur les caractéristiques des céramiques. Enfin, nous détaillerons la synthèse de monocristaux de hollandite, qui se sont avérés absolument nécessaires à nos études ultérieures de la structure de la hollandite (Chapitre IV) et des effets des irradiations électroniques, par résonance paramagnétique électronique (Chapitre VI).

L'ensemble des échantillons que nous avons synthétisés par voie oxyde est résumé dans le Tableau A.III.3 de l'annexe III.

I. SYNTHESE DE CERAMIQUES HOLLANDITE PAR VOIE ALCOXYDE ET CARACTERISATIONS

Au cours de notre étude, le protocole de synthèse par voie alcoxyde de céramiques de composition nominale $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, mis en oeuvre au CEA de Marcoule, a connu de nombreuses améliorations [1, 5, 6]. Les échantillons que nous avons étudiés résultent essentiellement de deux modes opératoires différents (A_1 et A_2), décrits par la suite.

I.1. Protocoles expérimentaux

Les protocoles expérimentaux (A_1 et A_2), reposent tous deux sur la synthèse du précurseur (environ 100 g) par voie alcoxyde et différent uniquement par les traitements thermiques de calcination et de frittage (Tableau III.1) [5, 7].

La voie alcoxyde consiste tout d'abord à dissoudre un mélange de tri-sec-butoxyde d'aluminium et d'isopropoxyde de titane dans l'éthanol. Une solution aqueuse de nitrates de fer, de baryum et de césium est alors ajoutée sous agitation intense. L'hydrolyse des réactifs organométalliques mène à la formation du précurseur (solution visqueuse). Après évaporation du solvant (évaporateur rotatif), la poudre humide obtenue est séchée à l'étuve [5, 7]. Le produit obtenu est alors calciné sous air selon les traitements thermiques indiqués dans le Tableau III.1 puis broyé finement à l'aide de billes de zircone yttriée de diamètre 3 mm (200 g) en présence d'eau déionisée à l'aide d'un broyeur planétaire (300 tours/min pendant 1 h) afin d'obtenir des grains de l'ordre du μm. Cette dernière étape est très importante car elle augmente l'homogénéité et la réactivité de la poudre calcinée, ce qui permet de réduire le traitement thermique de frittage (durée et température) nécessaire pour obtenir la hollandite. Après séchage du calcinat broyé, la poudre est pastillée sous une pression uniaxiale de 40 (A_1) à 120 MPa (A_2) sous la forme d'un disque de 2,8 cm de diamètre et d'épaisseur de 2 à 4 mm. Elle est ensuite frittée sous air (frittage naturel à pression atmosphérique) selon les traitements thermiques donnés dans le Tableau III.1. Le protocole A_1 repose sur un **frittage réactif** car la phase hollandite n'est pas formée après calcination du précurseur alors que le protocole A_2 consiste en un **frittage non réactif**, correspondant à une simple étape de densification du matériau, la phase hollandite étant obtenue dès calcination. Le frittage non réactif conduit généralement à une céramique mieux densifiée.

Tableau III.1 : Différents protocoles de synthèse par voie alcoxyde. Les vitesses de montée et descente en température sont indiquées entre parenthèses.

Traitements thermiques	Protocole A_1 [7]	Protocole A_2 [5]
Calcination	750°C 2h	1000°C 2h
Frittage	1200°C 30h (5°C/min)	1250°C 15h (2°C/min)

I.2. Caractérisations des céramiques

Pour chaque protocole, un échantillon de céramique hollandite a été étudié. Dans les deux cas, les matériaux obtenus sont **des matériaux relativement bien densifiés et pratiquement monophasés** (à l'échelle de la microscopie électronique à balayage -MEB- Figure III.1 et de la diffraction des rayons X –DRX- Figure III.6d).

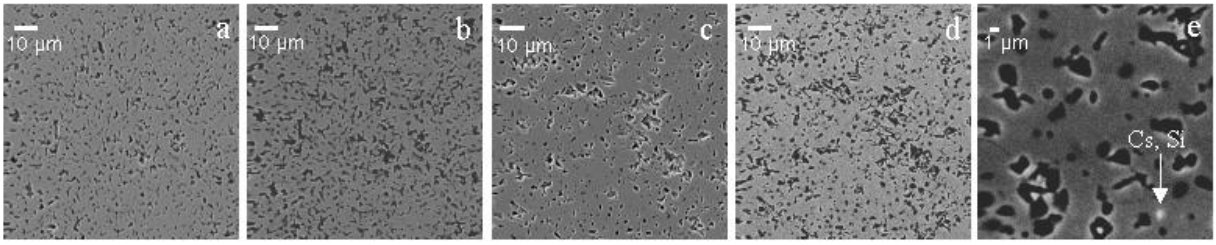


Figure III.1 : clichés MEB des échantillons de hollandite résultant des protocoles A_1 (a, b) et A_2 (c,d,e) avec (a, c) en électrons secondaires et (b,d,e) en électrons rétrodiffusés . Tension d'accélération 15 kV.

En effet, ces échantillons présentent, seulement en faible quantité, une phase parasite riche en zirconium et en yttrium (non visible sur la Figure III.1), provenant de pollutions lors du broyage des calcinats par les billes de zircone yttriée (Tableau III.2). De plus, l'échantillon A_2 possède deux autres phases secondaires, la première riche en aluminium, probablement de l'alumine (Al_2O_3) et la seconde riche en césium et silicium (Figure III.1 e). Cette dernière phase résulte sans doute d'une pollution du matériel de synthèse (Tableau III.2). Le césium est connu pour présenter une grande affinité pour le silicium qui même à l'état de traces semble conduire à la formation de cette phase parasite. La composition exacte de ces phases secondaires ne peut pas être déterminée par EDX (analyse en dispersion d'énergie des rayons X) ou microsonde électronique car leur taille (de l'ordre du µm) est inférieure à la dimension de la poire d'analyse (Annexe VII). Néanmoins, la proportion de ces phases parasites est très faible (moins de 1% du matériau). Par conséquent, nous pouvons considérer que ces matériaux sont pratiquement monophasés.

Tableau III.2 : Caractérisations des céramiques de hollandite de composition théorique $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ résultant des procédés A_1 et A_2. Les paramètres de maille a, c et le volume de la maille élémentaire sont donnés dans le groupe d'espace I4/m. Les phases parasites sont détectées par MEB (exposant M). La composition réelle des échantillons est déterminée par microsonde électronique (exposant E) ou par analyse chimique (exposant A). Cette notation est utilisée dans l'ensemble de ce chapitre.

Synthèse	Phases parasites	Composition réelle de la hollandite	Paramètres de maille		
			a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
A_1	1^M: Y, Zr, O	$^ACs_{0,15}Ba_{0,84}Al_{1,23}Fe_{0,72}Ti_{6,08}O_{16}$ $^ECs_{0,18}Ba_1Al_{1,42}Fe_{0,72}Ti_{5,90}O_{16}$	10,049	2,944	297,2
A_2	1^M: Y, Zr, O ; 2^M: Al, O 3^M: Cs, Si, O	$^ECs_{0,28}Ba_1Al_{1,44}Fe_{0,79}Ti_{5,76}O_{16}$	10,054	2,944	297,6

La composition réelle de ces échantillons de hollandite a été déterminée par microsonde électronique car cette technique permet de limiter le recouvrement des raies de Ba et Ti [8] et conduit ainsi à une meilleure résolution en comparaison à l'EDX. Il apparaît que la composition analysée est proche de la composition théorique dans le cas de l'échantillon A_2, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon A_1 (Tableau III.2). En effet, ce dernier présente notamment un taux de césium très inférieur à celui escompté, ce qui résulte vraisemblablement de sa volatilisation partielle au cours des traitements thermiques car aucune phase parasite riche en césium n'a été observée. Or, le traitement thermique du protocole A_1 s'effectuant à plus basse température que celui du mode opératoire A_2, cette perte de césium résulte soit de la durée du frittage, soit du fait que le césium est mieux retenu lorsque la phase hollandite est formée dès la calcination (frittage non réactif). Cette dernière hypothèse nous semble la plus probable. **Par conséquent, un frittage non réactif semble favoriser la rétention du césium dans la hollandite. En effet, même à des traitements thermiques (température et durée) de frittage relativement faibles, le césium peut se volatiliser lors d'un frittage réactif.**

Ces céramiques de hollandite synthétisées par voie alcoxyde, vont nous servir de référence, en terme de microstructure et de rétention de césium, pour nos synthèses de céramiques par voie oxyde. Par ailleurs, il apparaît, dès à présent, que la présence de silicium dans la céramique est rédhibitoire pour une incorporation totale du césium dans la structure hollandite. De plus, cette étude montre qu'il est préférable d'effectuer un frittage non réactif, en terme de rétention de césium, et que, dans le cas d'un frittage réactif, le traitement thermique maximal à envisager pour synthétiser des (Ba,Cs)-hollandites est de 1200°C pendant 30 heures. Néanmoins, ce dernier traitement paraît déjà trop important (soit en température, soit en durée) pour éviter totalement la volatilisation du césium.

II. SYNTHESE DE CERAMIQUES HOLLANDITE PAR VOIE OXYDE ET CARACTERISATIONS

Nous allons tout d'abord présenter l'optimisation du protocole de synthèse par voie oxyde que nous avons mis en oeuvre puis l'étude de l'influence de la composition chimique de la hollandite sur la structure et la microstructure des céramiques obtenues. La nomenclature utilisée dans ce chapitre et dans les suivants concernant la dénomination des différents échantillons de hollandite de composition générale $(Ba_xCs_y)C_zTi_{8-z}O_{16}$ est: (A)-(C)-hollandites, où A indique les cations dans les tunnels de la structure et C les cations trivalents assurant la compensation de charge relative à l'incorporation des cations A.

II.1. Optimisation du protocole de synthèse

Après avoir montré qu'un simple frittage d'un mélange d'oxydes (et de carbonates) à l'état solide ne convient pas à la synthèse de (Ba, Cs)-hollandites (paragraphe II.1.1.), un protocole expérimental a été mis au point sur des Ba-Al-hollandites, dans un premier temps, pour déterminer les conditions de synthèse optimales conduisant à l'obtention de hollandites monophasées (paragraphe II.1.2.). Nous avons cherché à minimiser à la fois la température et la durée du frittage dans l'optique de limiter la volatilisation du césium lors de son introduction ultérieure dans le mélange. C'est seulement, dans un deuxième temps, que l'incorporation de césium a été étudiée sur des (Ba, Cs)-Al-hollandites ainsi que sur la composition de référence $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0.82}Ti_{5,72}O_{16}$ pour comparer, dans ce cas, les céramiques obtenues par voie oxyde et alcoxyde (paragraphe II.1.3.).

II.1.1. Un simple frittage à l'état solide

II.1.1.1. Mode d'élaboration

Dans ce cas, les céramiques de hollandite (10 g) sont synthétisées par un simple frittage à l'état solide à partir d'oxydes, de carbonates ou de nitrates: TiO_2 (sous forme anatase), M_2O_3 (M=Al ou Fe), $BaCO_3$ et Cs_2CO_3 ou $CsNO_3$. Les caractéristiques de ces réactifs sont données en annexe III. Hormis pour certaines synthèses, le césium est généralement introduit sous forme de nitrate, le nitrate de césium étant moins hygroscopique que le carbonate de césium, ce qui permet une meilleure dispersion dans le mélange de réactifs. Les réactifs, au préalable séchés, sont finement broyés un à un dans un mortier en agate puis mélangés en proportions stœchiométriques. L'homogénéisation du mélange est ensuite améliorée à l'aide d'un agitateur mécanique (Turbulat) pendant 10 minutes. La poudre est alors pastillée sous la forme d'un disque de diamètre 2,5 cm et d'épaisseur 1 cm sous une pression uniaxiale de 30 MPa. Elle est ensuite calcinée sous air à 810°C pendant 4 heures afin de permettre la décarbonatation ou la dénitration partielle des réactifs (Figure III.2). Ce traitement thermique de calcination évite d'importants dégagements gazeux pendant le

frittage, empêchant une bonne densification de la céramique. Après calcination, la phase hollandite n'est pas encore formée (Figure III.3 pour la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$). En effet, le calcinat obtenu est constitué à la fois des matières premières introduites TiO_2 (anatase), Al_2O_3, $BaCO_3$ et de titanates de baryum ($BaTi_2O_5$ et $BaTiO_3$, majoritairement). Le calcinat est alors broyé finement dans un mortier en agate et repastillé avant d'être fritté **sous air (frittage réactif)**. Afin de juger de l'effet des conditions de frittage (température T_f, durée d_f, Figure III.2) sur le caractère monophasé de nos céramiques, différents échantillons ont été préparés.

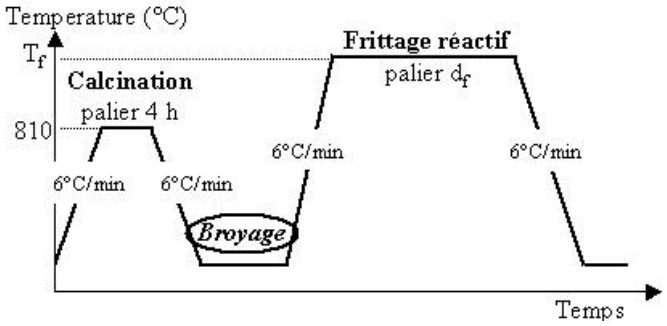


Figure III.2 : Etapes du traitement thermique de céramisation (T_f et d_f: température et durée de frittage).

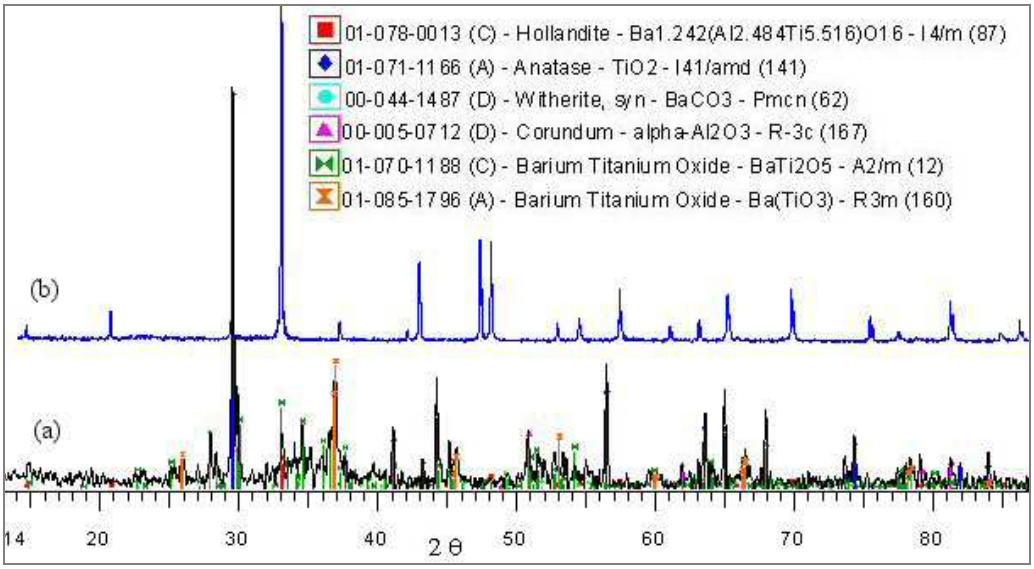


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X du calcinat (a) et du fritté (1320°C 10h) (b) de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. ($\lambda_{Co}K_{\alpha 1}$=1,789 Å).

II.1.1.2. Caractérisations des différentes céramiques

- *Ba-Al-hollandites*

Les premières synthèses que nous avons réalisées concernent les céramiques de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ correspondant à des formulations proches des limites du domaine de stabilité des Ba-Al hollandites obtenues par frittage sous air (1,14 ≤Ba≤ 1,23 [9]). Leur mode d'élaboration est inspiré de celui utilisé par Cheary pour

des compositions similaires [3]. La première céramique de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (frittage à 1320°C, 10 h) présente un caractère monophasé à l'échelle de la diffraction des rayons X (Tableau III.3, Figure III.3) mais pas à celle du MEB (Figure III.4 b, Tableau III.3). En effet, l'image en électrons rétrodiffusés révèle la présence d'une phase blanche de faible taille (autour de 1 μm), le plus souvent située à proximité des porosités de la céramique (phase 1, Figure III.4 b). Afin d'éliminer cette phase parasite (pouvant résulter d'un manque de réactivité du calcinat), un frittage de plus longue durée (96h) a été effectué mais aucune amélioration n'a été observée (Figure III.4 a, Tableau III.3). Sa composition n'a pas pu être déterminée par microsonde, étant donnée sa faible taille. Néanmoins, la comparaison des spectres EDX de la matrice et de cette phase (Figure III.5), montre que cette phase est enrichie en baryum (élément lourd responsable du contraste blanc en électrons rétrodiffusés) et en phosphore, constituant probablement un **phosphate de baryum**. Elle résulte vraisemblablement de la non-incorporation du phosphore P dans la hollandite, même à l'état de traces (autour de 600 ppm de P, d'après nos analyses chimiques). Le phosphore provient du dioxyde de titane[1], d'après l'étude décrite en Annexe III, en accord avec [10]. Cette phase d'impuretés va donc avoir tendance à se concentrer aux joints de grains de la céramique (Figure III.5). Cette ségrégation est favorisée par des traitements thermiques poussés permettant la diffusion des impuretés vers les joints de grains. C'est pourquoi, l'augmentation de la durée du traitement de 10h à 96 heures n'a pas, bien au contraire, fait disparaître cette phase parasite.

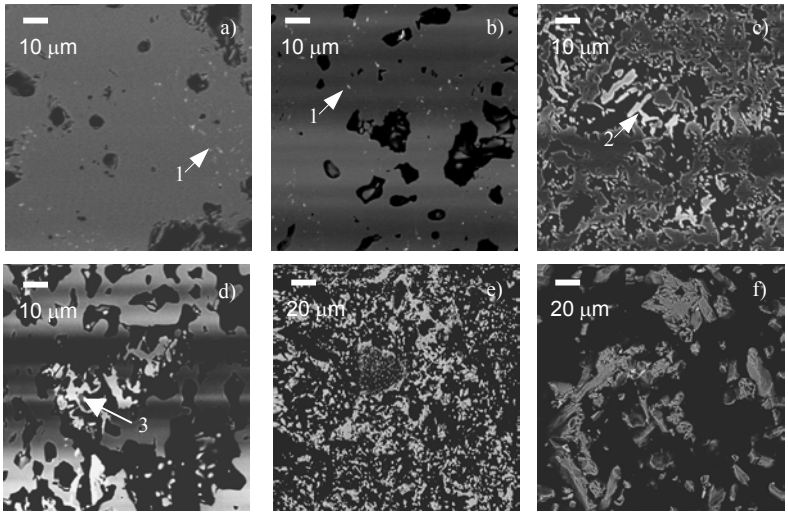


Figure III.4 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ frittés à 1320 °C pendant 96 h (a), 10h (b) ou à 1200°C 96h (c) ; $Cs_{0,1}Ba_{1,06}Al_{2,22}Ti_{5,78}O_{16}$ à 1320°C 10 h (d) ou $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ à 1200°C 30h (e) ou à 1320°C 30h (protocole 'camouflage') (f).

[1] La majorité des synthèses reportées par la suite ont également été effectuées à partir de TiO_2 contenant du phosphore, à l'exception faite des (Ba,Cs)-hollandites, en raison des difficultés rencontrées à se procurer du TiO_2 sans phosphore (Annexe III).

Néanmoins, comme cette phase parasite est présente en faible quantité et peut être éliminée en utilisant un autre précurseur de TiO_2 (Annexe III), nous avons considéré qu'elle n'était pas trop gênante pour notre étude et ne déterminait pas le caractère monophasé ou non des céramiques. Ainsi, dans ces conditions, cette hollandite est obtenue monophasée et relativement dense pour un frittage à 1320°C pendant seulement 10 heures. Par contre, lorsque la température de frittage est abaissée de 1320 à 1200°C pour une durée de 96 heures, le matériau est polyphasé, constitué certes de la phase hollandite mais aussi d'un titanate de baryum $Ba_2Ti_9O_{20}$ (phase 2, Figure III.4c, Figure III.5) et de rutile (Tableau III.3, Figure A.III.2). De plus, la céramique est relativement poreuse (Figure III.4c).

Des traitements thermiques similaires de frittage effectués sur des matériaux de composition $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ conduisent à des résultats très voisins (Tableau A.III.3), en particulier à 1200°C. Le caractère polyphasé de la céramique frittée à 1200°C ne résulte pas d'un problème de composition mais plutôt de réactivité du précurseur, à cette température (Tableau III.3).

Par conséquent, un frittage à 1320°C pendant 10 heures semble nécessaire à l'obtention de Ba-Al hollandites monophasées, suivant le mode de synthèse envisagé ici.

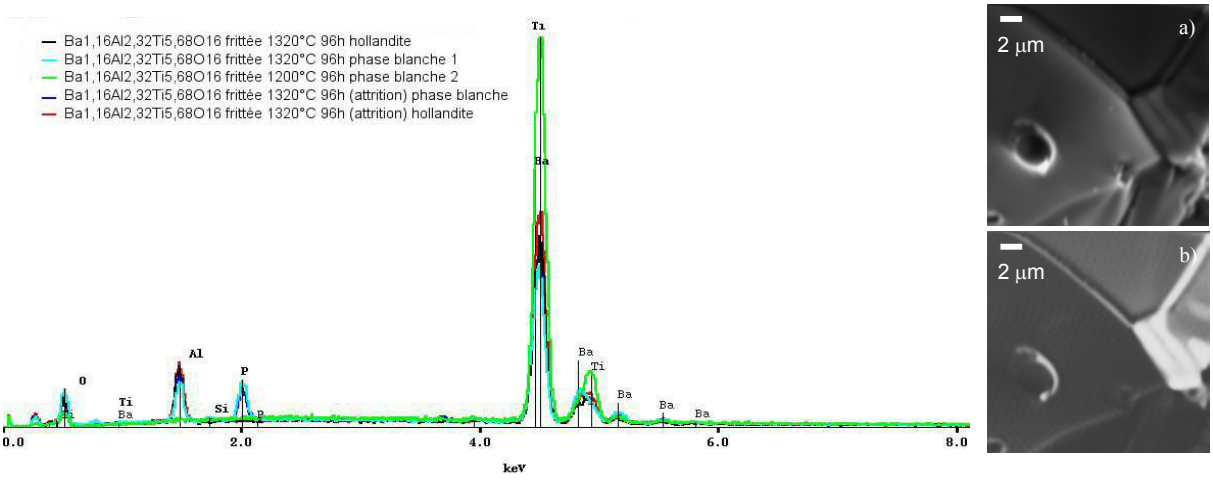


Figure III.5 : Spectres EDX (hollandite et phases parasites) des céramiques de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et clichés MEB d'un morceau (non poli) de l' échantillon $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ fritté à 1320 °C 96 h (broyage par attrition, décrit par la suite) présentant la phase blanche d'impuretés Ba,P : électrons secondaires (a) et électrons rétrodiffusés (b).

➢ *(Ba,Cs)-hollandites*

Des (Ba,Cs)-Al-hollandites de compositions dérivées de la Ba-Al-hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ont été préparées avec un taux de 0,1 Cs par unité formulaire, en conservant soit le squelette de la structure (c'est à dire le rapport Al/Ti), soit le taux d'occupation dans les tunnels (Ba+Cs=1,16), conduisant aux deux formulations $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Cs_{0,1}Ba_{1,06}Al_{2,22}Ti_{5,78}O_{16}$, respectivement. Le taux de césium a été choisi relativement faible par rapport à la composition retenue actuellement par le CEA

($Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$) car, bien que Cheary reporte une limite d'incorporation possible du césium à 0,25 Cs/unité formulaire pour de telles hollandites préparées sous air avec les ions Al^{3+} comme seuls cations trivalents [3], d'autres auteurs indiquent que des taux aussi élevés de césium nécessitent la présence d'ions Ti^{3+} de rayon ionique plus important que les ions Al^{3+} [11] (voir aide-mémoire). Dans ce cas, un frittage dans des conditions réductrices est nécessaire. En effet, lors de nos synthèses par frittage sous air des Ba-Al hollandites présentées précédemment, seule une faible concentration d'ions Ti^{3+} (estimée par RPE, paragraphe II.1.2. du chapitre VI) est formée par réduction des ions Ti^{4+}, correspondant au maximum à 0,15% des ions titane, ce qui est totalement négligeable au niveau structural.

Tableau III.3 : Caractéristiques des échantillons obtenus par simple frittage dont les conditions de synthèse (T_f, d_f) sont indiquées : compositions nominales et réelles[2], nature des phases parasites éventuellement observées (éléments détectés ou formule proposée). La signification des exposants a été donnée dans la légende du Tableau III.2, excepté pour l'exposant X correspondant à diffraction des rayons X.

Composition théorique	T_f (°C)	d_f (h)	Phase parasite	Composition réelle
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1320	96	^{M}Ba, P, O	$^{E}Ba_{1,17}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ $^{A}Ba_{1,29}Al_{2,59}Ti_{5,41}O_{16}$
$^{3}Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1320	10	^{M}Ba, P, O	$^{A}Ba_{1,15}Al_{2,44}Ti_{5,60}O_{16}$
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	96	$^{M,X}Ba_2Ti_9O_{20}$ $^{X}TiO_2$	-
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	1320	96	^{M}Ba, P, O	$^{E}Ba_{1,21}Al_{2,38}Ti_{5,61}O_{16}$
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1320	10	$^{M,X}Ba_2Ti_9O_{20}$	$^{A}Cs_{0,03}Ba_1Al_{1,68}Ti_{6,23}O_{16}$
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1320	82		$^{A}Cs_{0,01}Ba_{0,9}Al_{1,91}Ti_{6,12}O_{16}$
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	10	$^{X}BaTi_4O_9$ $^{X}Al_2O_3$ $^{X}TiO_2$	$^{A}Cs_{0,05}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,69}O_{16}$
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	96	$^{X}Ba_2Ti_9O_{20}$ $^{X}TiO_2$	$^{A}Cs_{0,006}Ba_{1,12}Al_{2,34}Ti_{5,68}O_{16}$
$Cs_{0,1}Ba_{1,06}Al_{2,22}Ti_{5,78}O_{16}$	1320	10	$^{M,E}Ba_2Ti_9O_{20}$	$^{A}Cs_{0,05}Ba_{1,06}Al_{2,27}Ti_{5,76}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,02}Ba_{1,09}Al_{2,20}Ti_{5,80}O_{16}$
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	1200	30	$^{X}BaTi_4O_9$	$^{E}Cs_{0,18}Ba_{1,01}Al_{1,07}Fe_{1,04}Ti_{5,87}O_{16}$
$^{4}Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	1320	30	$^{M,X}CsAl(Ti,Si)O_4$	$^{A}Cs_{0,27}Ba_{1,02}Al_{1,47}Fe_{0,84}Ti_{5,70}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,21}Ba_{1,06}Al_{1,45}Fe_{0,78}Ti_{5,75}O_{16}$

Dans les mêmes conditions de synthèse que précédemment (1320°C, 10h), les matériaux obtenus sont polyphasés du fait de la présence du titanate de baryum $Ba_2Ti_9O_{20}$ (phase blanche 3, Figure III.4d, Figure A.III.3). La composition des phases hollandite obtenues (Tableau III.3) indiquent un taux de césium incorporé correspondant seulement à 30

[2] Notre confiance dans les résultats d'analyse chimique des céramiques hollandite réalisés par le laboratoire Vernaison est relativement limitée, étant donné le manque de reproductibilité entre différentes mesures effectuées sur des échantillons à priori homogènes en composition d'après les résultats de microsonde électronique.

[3] Précurseur Cs_2CO_3.

[4] Mode d'élaboration dit 'camouflage'.

à 50% du césium introduit, résultant vraisemblablement de sa volatilisation au cours du frittage. En effet un traitement thermique prolongé (82h à 1320°C) engendre la perte quasi-totale du césium dans la hollandite (Tableau III.3). Par conséquent, le césium se volatilise rapidement lors d'un frittage à 1320°C. Le frittage a alors été effectué à 1200°C pour des durées comprises entre 10 et 96h, pour les matériaux de composition nominale $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Néanmoins, quelle que soit la durée du frittage, les céramiques sont polyphasées avec un taux de césium incorporé dans la hollandite correspondant au maximum à 50% du césium introduit (Figure A.III.3, Tableau III.3). Cela suggère que le césium se volatilise dès 1200°C pour de tels matériaux, montrant que le césium est peu retenu par la hollandite lors du frittage. Cela résulte, vraisemblablement, soit du manque de réactivité du précurseur, soit de la faible capacité des Ba-Al-hollandites à incorporer du césium. La première hypothèse semble la plus probable, étant donné la nature des phases secondaires observées aux faibles durées de frittage ($BaTi_4O_9$, Al_2O_3, TiO_2 Tableau III.3), d'après la littérature [12-14].

Néanmoins, pour confirmer cette hypothèse, la composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ synthétisable par voie alcoxyde, a alors été étudiée. L'élaboration par frittage simple d'une céramique de cette composition lors d'un traitement thermique similaire à celui du mode opératoire A_1 de la voie alcoxyde (Tableau III.1) conduit également à un matériau polyphasé, présentant une phase hollandite appauvrie en césium, et mal densifiée (Figure III.4e, Figure III.6a, Tableau III.3).

Cela montre qu'une faible réactivité du calcinat est à l'origine du caractère polyphasé des céramiques et vraisemblablement de la volatilisation du césium, ce dernier n'étant pas rapidement intégré dans la phase hollandite durant le traitement thermique.

La volatilisation du césium peut être éliminée en utilisant un protocole assez original, appelé 'camouflage', reposant sur le recouvrement de la pastille pressée par de la poudre de même composition pendant le frittage (1320°C, 30h) (dispositif expérimental utilisé pour des flux: Figure III.26). Il apparaît que, dans ce cas, le césium est incorporé en quasi-totalité dans la hollandite, le reste semblant être concentré dans une phase parasite de type $CsAl(Si,Ti)O_4$ (Tableau III.3). Cette phase résulte probablement d'une substitution partielle des ions titane (en coordinence 4 [15]) de la phase $CsAlTiO_4$ par des ions silicium (impuretés des matières premières) (Figure III.6). D'après la littérature, l'existence d'une phase parasite de type $CsAlTiO_4$, connue pour sa faible durabilité chimique [16], interviendrait lorsque les cations trivalents C de la hollandite ne sont pas de taille suffisante pour permettre une incorporation totale du césium dans la structure [8, 11, 17]. Or, ce n'est pas le cas ici, les ions Al^{3+} étant partiellement substitués par des ions Fe^{3+} de plus grand rayon ionique. De plus, cette composition a déjà conduit à un matériau monophasé par synthèse alcoxyde (paragraphe I.). Par conséquent, cette phase secondaire semble favorisée par le silicium (de manière similaire à l'échantillon A_2), ce dernier n'étant pas intégré dans la structure hollandite et possédant une grande affinité pour le césium. Par ailleurs, cette céramique est très poreuse (Figure III.4f).

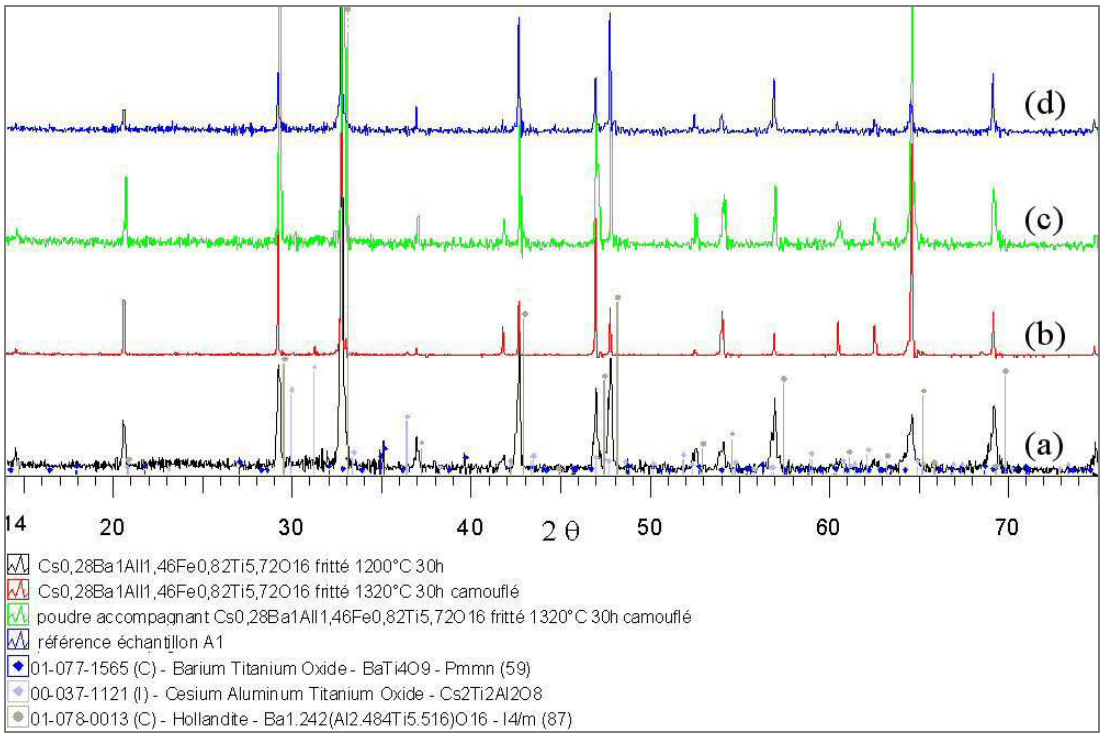


Figure III.6 : Diagrammes DRX[5] des céramiques $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ obtenues par différents traitements thermiques de frittage simple ($\lambda_{K\alpha Co}$).

Par conséquent, par le mode opératoire 'de simple frittage' (calcination et frittage réactif d'un mélange d'oxydes broyés manuellement au mortier), des Ba-Al hollandites peuvent être obtenues relativement monophasées (exception faite des phases parasites très minoritaires provenant du phosphore, impureté dans les matières premières) et denses. Ce protocole pourra donc être appliqué pour les Ba-hollandites, notamment en suivant un traitement thermique sous air à 1320°C pendant 96 heures (protocole appelé O_1 par la suite), favorisant la densification de la céramique (90% de la densité théorique[6]). Par contre, suivant ce procédé, l'incorporation de césium au sein de la phase hollandite est relativement limitée. En effet, les (Ba, Cs)-hollandites présentent toujours des phases parasites, excepté après un traitement thermique à haute température conduisant alors à la perte de la quasi-totalité du césium introduit. La volatilisation du césium peut être limitée par l'utilisation du mode opératoire dit de 'camouflage' mais le matériau est alors très poreux. Ce caractère polyphasé de la céramique et cette importante volatilisation du césium suggère un manque de réactivité du calcinat. En effet, une meilleure réactivité du précurseur permet tout d'abord d'abaisser la température nécessaire à la formation de la hollandite et par suite de mieux retenir le césium. C'est la raison pour laquelle nous avons

[5] La majorité des diagrammes DRX présentés dans ce mémoire est agrandie afin de mettre en évidence les phases parasites. Ainsi, la raie la plus intense n'est pas présentée dans sa totalité.

[6] La densité réelle de la céramique a été déterminée d'après le principe de la poussée d'Archimède dans du toluène et sa densité théorique a été déterminée à partir de ses paramètres de maille (structure quadratique I4/m).

cherché à optimiser notre mode d'élaboration en améliorant la réactivité du calcinat. Cela constitue l'objet du paragraphe suivant.

II.1.2. Optimisation du protocole de synthèse par voie oxyde

De manière générale, pour augmenter la réactivité d'un précurseur (mélange de matières premières), une synthèse par voie sol-gel ou alcoxyde est utilisée afin d'améliorer son homogénéité (passage en solution). Une autre alternative est d'effectuer un broyage très fin de l'ensemble des matières premières ou du calcinat. Notre objectif étant d'étudier la voie oxyde, nous avons donc étudié l'influence du broyage (uniquement sur le calcinat). L'optimisation de cette synthèse a été effectuée pour la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ dans l'objectif d'atteindre un traitement thermique de frittage d'une durée maximale de 30 heures à 1200°C, pour obtenir une hollandite monophasée. Nous avons choisi cette composition sans césium, dans un premier temps, pour ne pas être gênés par son éventuelle volatilisation contrôlant également le caractère monophasé des matériaux. Le protocole optimisé sera par la suite appliqué à l'incorporation de césium (paragraphe II.1.3).

II.1.2.1. Optimisation du mode de broyage : broyage par attrition

Le principal inconvénient du broyage est qu'il engendre le plus souvent des pollutions externes dont la quantité dépend du mode de broyage (par cisaillement ou frottement pour le broyage par attrition-, par impact pour le broyage planétaire [18]...), de la nature des billes utilisées par rapport au matériau étudié (composition, dureté...) et de la durée du broyage. Comme le broyage planétaire par des billes de zircone yttriée utilisé lors de la synthèse par voie alcoxyde polluait de manière relativement importante les céramiques de hollandite (paragraphe I), nous avons préféré opter pour un broyage par attrition par des billes de vitrocéramiques de zircone. La nature de ces billes nous a été imposée (disponibilités commerciales) car seules ces billes pouvaient être fournies à des diamètres compris entre 0,6 et 0,8 mm, une faible taille étant nécessaire afin de s'assurer d'une grande efficacité d'un broyage par attrition. Par contre, depuis peu, des billes d'attrition en zircone yttriée sont également disponibles et ont été utilisées pour quelques synthèses.

Ce broyage par attrition est effectué uniquement sur le calcinat, auparavant broyé manuellement pour éviter des agglomérats. L'appareil d'attrition et les conditions utilisées sont présentés en Figure III.7. La durée choisie pour le broyage résulte d'un compromis entre la réduction de la taille de particules (granulométrie suivie par une méthode de sédimentation) et le risque de pollution, d'autant plus grand que la durée est importante. En effet, après 15 minutes de broyage, le diamètre médian des particules atteint 2,7 μm, puis 2,09 et 1,90 μm au bout de 45 min et 1h15, respectivement. Par conséquent, le gain de réduction de la taille des particules devient relativement faible à partir de 45 minutes. Nous avons alors fixé la durée de broyage à 1h. Le mélange obtenu, après séparation des billes, est ensuite séché à l'étuve pendant deux à trois jours pour évaporer l'eau.

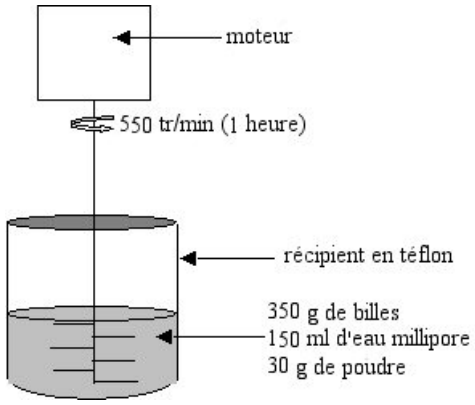


Figure III.7 : Schéma du principe d'attrition

Les granulométries du calcinat attrité et du calcinat simplement broyé manuellement au mortier ont été comparées (Figure III.8). Il apparaît que près de 90% des particules du calcinat attrité possède une taille inférieure à 1 µm alors que la granulométrie du calcinat broyé manuellement est nettement plus importante, comprise entre 0,4 et 45 µm. D'après les diamètres médians, la taille moyenne des particules est réduite approximativement d'un facteur 14 en utilisant un broyage par attrition.

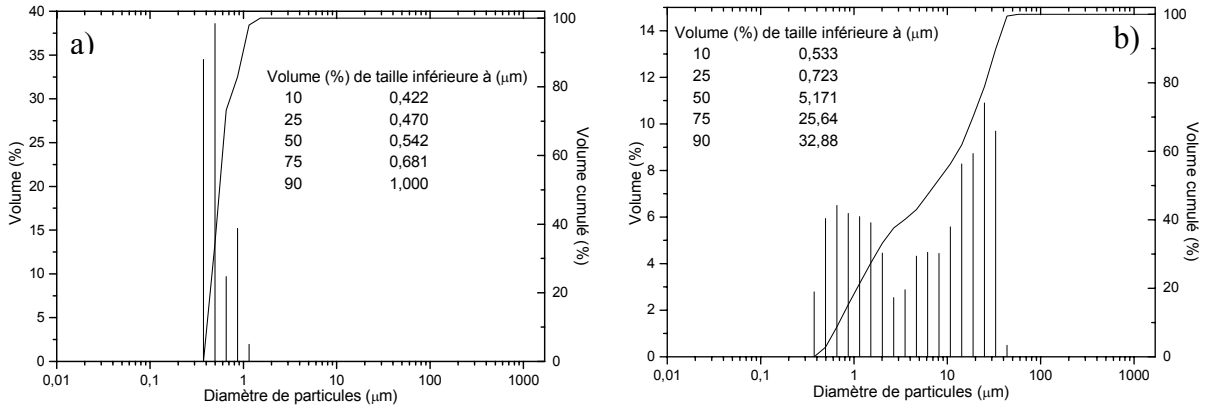


Figure III.8 : Pourcentage volumique des particules du calcinat attrité pendant 1 h (a) et du calcinat broyé manuellement au mortier (b) en fonction de leur diamètre, de diamètre médian 0,54 et 7,26 µm, respectivement (granulométrie laser).

Ainsi, le calcinat attrité est constitué de particules de taille inférieure à 1 µm, ce qui devrait accroître sa réactivité pendant le frittage.

II.1.2.2. Optimisation du traitement thermique de frittage

Le calcinat attrité (repastillé) relatif à la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a ensuite été fritté à plusieurs températures comprises entre 1150 et 1320°C et pour des durées comprises entre 30h et 96h. Comme le montrent les clichés MEB (Figure III.9) et les diagrammes de diffraction correspondant (Figure III.10 b, c), **l'ensemble des matériaux obtenus peut être considéré comme monophasé** (présence de la phase parasite enrichie en phosphore et

baryum, en faible quantité, provenant des matières premières, flèche 1 Figure III.9a, Figure III.5). Notons que les céramiques obtenues semblent peu polluées par les billes (vitrocéramiques à base de zircone) utilisées lors du broyage par attrition. En effet, aucune phase concentrant du zirconium ou du silicium n'est observée. L'analyse chimique globale de ces échantillons révèlent néanmoins une augmentation de la teneur en silicium de 100 à 600-1400 ppm par rapport aux échantillons résultant du simple frittage et la présence de zirconium à 200-400 ppm. Par conséquent, le broyage induit quand même des impuretés mais seulement à l'état de traces. Le silicium risque néanmoins d'être gênant, comme nous l'avons déjà vu, car il a tendance à former des phases avec le césium (Tableau III.3).

.

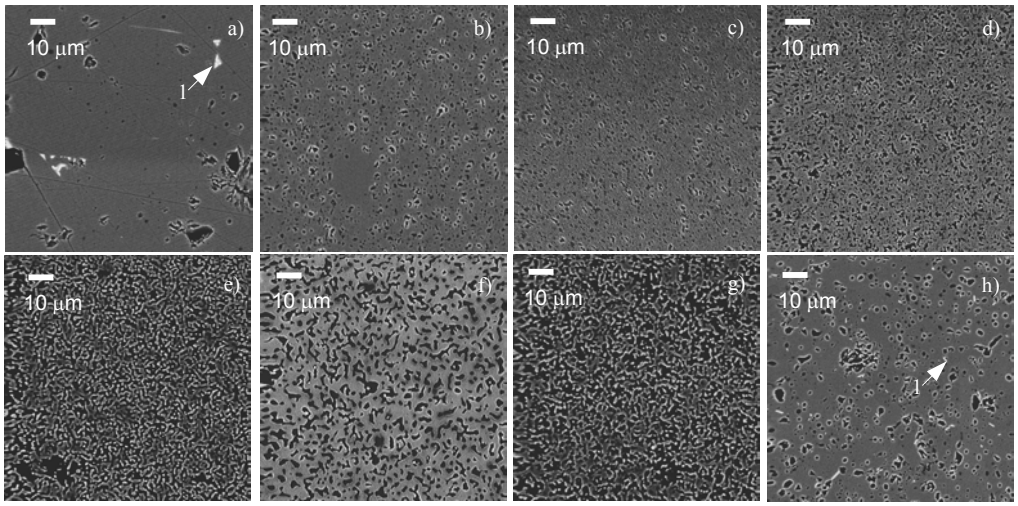


Figure III.9 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons résultant du broyage par attrition des calcinats, de compositions nominales $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, fritté à 1320 °C 96h (a), 1200°C 96h (b) 1200°C 30h (c), 1150°C 30h (d) ; $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, fritté à 1200°C 30h (e), 1200°C 96h (f), $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ fritté à 1200°C 30h (g) et $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ fritté à 1200°C 30h (h). Les phases (1) indiquées par les flèches correspondent à la phase parasite enrichie en phosphore.

En outre, les céramiques obtenues sont, toutes, densifiées, à plus de 94% de la densité théorique (Tableau III.4). Néanmoins, elles diffèrent de part leur microstructure, constituée de gros pores dans la cas du frittage à 1320°C 96h ou de petits pores pour les autres traitements thermiques, ce qui peut influer notamment sur leurs propriétés mécaniques [19], aspect que nous n'avons pas abordé dans notre étude.

Par conséquent, le broyage par attrition du calcinat a permis d'abaisser la température de frittage de 1320°C à 1150°C et la durée de frittage de 96h à 30h par rapport au broyage manuel (paragraphe II.1.1.2).

Ainsi, à l'issue de cette étude, nous aurions pu retenir, comme conditions optimales d'élaboration, le frittage à 1150°C pendant 30 heures pour éviter au maximum les risques de volatilisation du césium par la suite. Néanmoins, nous avons préféré garder notre objectif premier, c'est à dire 1200°C 30h, car d'après les résultats du simple frittage, l'insertion de césium semble gêner la densification du matériau (Figure III.4d ou e). C'est pourquoi, nous

avons retenu un traitement thermique à 1200°C pour limiter l'effet du césium sur la densification.

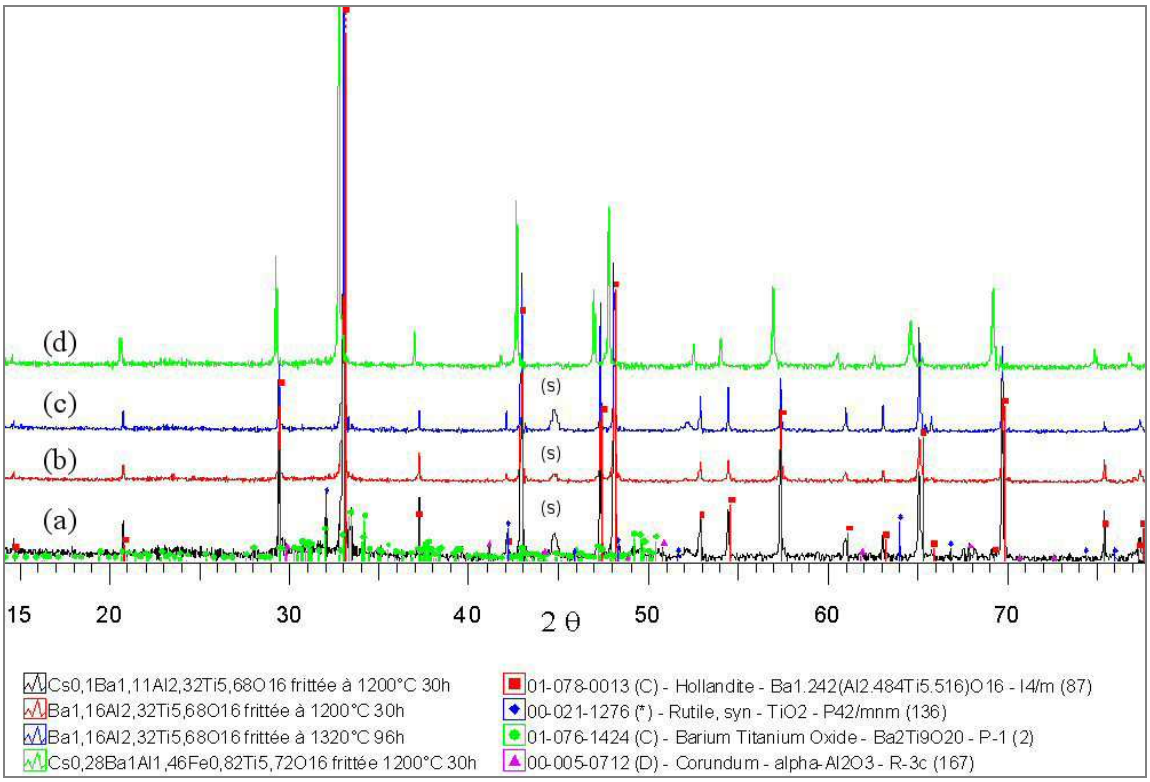


Figure III.10 : Diagrammes DRX des échantillons obtenus à partir du broyage par attrition des calcinats ($\lambda_{K\alpha Co}$). S indique une raie relative au support utilisé.

Ainsi, les principales étapes du protocole optimisé de la synthèse par voie oxyde (appelée par la suite protocole O_2), pour une hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, sont les suivantes :

- ***Calcination du mélange de poudres à 810°C pendant 4 heures.***
- ***Broyage par attrition du calcinat pendant 1 heure à 550 trs/min.***
- ***Frittage réactif à 1200°C pendant 30h.***

Nous allons alors appliquer ce mode d'élaboration optimisé[7] aux (Ba,Cs)-hollandites.

II.1.3. Application du protocole de synthèse optimisé à des céramiques de type (Ba-Cs)-hollandites

Le mode opératoire optimisé précédemment a été tout d'abord appliqué aux (Ba,Cs)-hollandites de même composition que celles synthétisées précédemment par frittage simple : $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$.

[7] Pour améliorer ce procédé, une étude pourrait être envisagée en recherchant à former la phase hollandite dès l'étape de calcination pour que le frittage soit une simple étape de densification (frittage non réactif), comme dans le cas du mode opératoire A_2 de la synthèse alcoxyde (paragraphe I). Cela permettrait de mieux retenir le césium par la suite et de mieux densifier la céramique.

Tableau III.4 : Caractéristiques des échantillons obtenus par broyage par attrition et frittage dont les conditions de synthèse sont indiquées.

Composition nominale	T_f (°C)	d_f (h)	Phase parasite	Composition réelle	$\frac{d}{d_{th}}$ [8]
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1320	96	^{M}Ba, P, O		0,98
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	96			0,95
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	30		$^{A}Ba_{1,25}Al_{2,49}Ti_{5,51}O_{16}$ $^{E}Ba_{1,18}Al_{2,32}Ti_{5,67}O_{16}$	0,94
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1150	30		$^{A}Ba_{1,22}Al_{2,53}Ti_{5,50}O_{16}$	0,96
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	30	$^{M,X}TiO_2$ $^{X}Al_2O_3$ $^{X}Ba_2Ti_9O_{20}$	$^{A}Cs_{0,015}Ba_{1,22}Al_{2,49}Ti_{5,52}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,05}Ba_{1,17}Al_{2,30}Ti_{5,67}O_{16}$	0,97
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	96	$^{X}Ba_2Ti_9O_{20}$ $^{X}TiO_2$ ^{M}Cs, Si, O	$^{A}Cs_{0,007}Ba_{1,21}Al_{2,50}Ti_{5,52}O_{16}$	0,98
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	1200	30	^{M}Cs, Si, O	$^{A}Cs_{0,21}Ba_{1,08}Al_{1,45}Fe_{0,84}Ti_{5,69}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,25}Ba_{1.05}Al_{1,43}Fe_{0.80}Ti_{5,74}O_{16}$	0,96
$^{9}Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	1200	30	^{M}Cs, Si, O	$^{A}Cs_{0,12}Ba_{1,07}Al_{1,59}Fe_{0,95}Ti_{5,53}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,25}Ba_{1,04}Al_{1,44}Fe_{0,80}Ti_{5,73}O_{16}$	-
$^{10}Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	1200	30	$^{11M,E}Cs_{0,93}Al_{0,96}Si_{0,7}Ti_{0,38}O_4$	$^{A}Cs_{0,14}Ba_{1,11}Al_{1,52}Fe_{0,92}Ti_{5,58}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,25}Ba_{1,06}Al_{1,20}Fe_{0,98}Ti_{5,78}O_{16}$	-
$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	1200	30	^{M}Ba, P, O	$^{A}Ba_{1,30}Al_{2,04}Fe_{0,99}Ti_{5,07}O_{16}$ $^{E}Ba_{1,29}Al_{1,71}Fe_{0,93}Ti_{5,38}O_{16}$	0,93

Tout d'abord, la céramique de composition $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ainsi synthétisée est obtenue polyphasée (Figure III.10, Tableau III.4). De plus, seulement la moitié du césium introduit est insérée dans la hollandite (Tableau III.4). Par conséquent, une partie du césium s'est volatilisée ou est contenue dans une phase secondaire non détectée par MEB en raison de la porosité élevée de la céramique (Figure III.9e). Par ailleurs, pas de nette amélioration, en terme de caractère polyphasé ou de densité, n'est observée en augmentant la durée de frittage du calcinat à 96h (Tableau III.4, Figure III.9 f). De plus, la phase hollandite ne contient plus de césium, ce qui semble résulter, tout du moins en partie, de la présence, en faible quantité, d'une phase enrichie en Cs et Si, de trop faible taille pour pouvoir déterminer sa composition (Tableau III.4). Par conséquent, la présence éventuelle de cette phase secondaire peut justifier du taux de césium négligeable dans la céramique frittée pendant 30h mais la volatilisation du césium peut aussi y contribuer. **En d'autres termes, ce mode opératoire optimisé pour les**

[8] La mesure de la densité des céramiques par poussée d'Archimède, ne semble fiable uniquement que pour les Ba-hollandites ou tout du moins pour des matrices relativement denses. En effet, lors des mesures effectuées sur les (Ba,Cs)-hollandites, le plus souvent, le poids de la céramique ne se stabilise pas du fait de leur importante porosité ouverte (qui se remplit progressivement avec le temps).

[9] Montée en température de 2°C/min.

[10] Mode d'élaboration dit 'camouflage'.

[11] C'est une des seules fois où la composition d'une phase secondaire enrichie en césium a pu être déterminée. Elle correspond vraisemblablement à une solution solide entre les composés connus $CsAlTiO_4$ et $CsAlSiO_4$. Cette phase semble également être favorisée par ce mode opératoire 'camouflage'.

hollandites Ba-Al-hollandites ne conduit pas à une amélioration de l'incorporation du césium par rapport au simple frittage. Par conséquent, soit ce mode opératoire O_2 ne convient pas aux (Ba,Cs)-hollandites, soit une telle composition, avec seulement des ions Al^{3+} comme cations trivalents, ne peut pas être obtenue monophasée. C'est pourquoi, nous avons synthétisé la céramique ferrifère suivant le protocole O_2.

La céramique de composition nominale $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ obtenue suivant le mode opératoire O_2 peut être considérée comme monophasée (Figure III.9g et Figure III.10d) car une phase enrichie en Cs et Si n'a été observée qu'à un seul endroit sur de nombreux clichés MEB (Tableau III.4, Figure III.11). De plus, la composition de la hollandite est proche de la composition nominale avec notamment 4,45% massique de Cs_2O incorporés par rapport aux 5% introduits (Tableau III.4), ce qui suggère une faible volatilisation du césium. Le matériau est, en outre, relativement poreux (Figure III.9g), notamment en comparaison avec une Ba-Al/Fe-hollandite de composition $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, correspondant à une substitution totale des ions Cs^+ par des ions Ba^{2+}, tout en gardant un rapport Al/Fe constant (Figure III.9h). Cette différence de porosité illustre le fait que **le césium gêne la densification de la céramique**. Cela peut résulter de la faible diffusion du césium pendant le frittage en raison de sa taille élevée et/ou de sa volatilisation partielle.

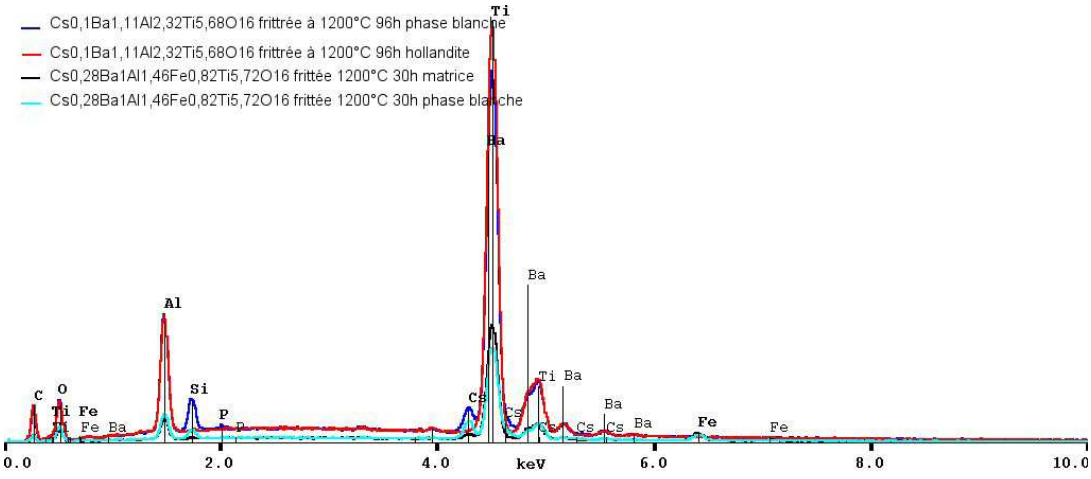


Figure III.11 : Spectres EDX des céramiques de composition nominale $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ résultant d'un broyage par attrition: matrice hollandite et phase parasite blanche (e^- rétrodiffusés).

Pour augmenter la densité de la céramique de composition nominale $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, d'autres essais ont été réalisés: en diminuant les vitesses de montée en température, en augmentant la température de calcination (1000°C 2h) afin d'obtenir la phase hollandite[12] dès cette étape pour une meilleure diffusion des espèces lors du

[12] Le calcinat obtenu à 1000°C est constitué de nombreuses phases : $BaTi_4O_9$, TiO_2 sous forme rutile, Al_2O_3, Fe_2O_3 et un peu de hollandite, comme le calcinat de 810°C (Figure A.III.4). La phase hollandite ne peut donc pas

frittage ou encore en utilisant le mode opératoire 'camouflage' ...(Tableau III.4). Néanmoins, cela n'a pas conduit à de réelles améliorations de la densification des céramiques obtenues.

Par conséquent, à la vue de ces derniers essais, le protocole optimisé pour les Ba-Al-hollandites semble également adapté à la hollandite ferrifère de composition nominale $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$. En effet, le césium est pratiquement totalement inséré dans la hollandite. De plus, la céramique ne présente pas, en quantité significative, de phase parasite concentrant le césium. Par conséquent, l'insertion de césium est favorisée lors de la substitution partielle des ions Al^{3+} par les ions Fe^{3+}. Une explication structurale tenant compte de la dilatation des canaux suite à cette substitution permet de comprendre l'incorporation facilité du césium (paragraphe II.2.2). Par ailleurs, en comparant les résultats obtenus ici à ceux de la synthèse alcoxyde (Tableau III.2), la faisabilité de la synthèse par voie oxyde est donc acquise, cette hollandite contenant la quasi-totalité du césium introduit. Néanmoins, cette céramique reste moins dense que les céramiques A_1 et A_2 obtenues par voie alcoxyde (Figure III.1), ce qui pourrait conduire, avec une plus grande facilité, à la dispersion du césium radioactif dans l'environnement lors de son stockage (augmentation de la surface spécifique entre la hollandite et un milieu liquide). C'est une des raisons qui nous a poussés à étudier d'autres compositions de hollandite afin d'obtenir une céramique synthétisée d'après ce mode d'élaboration optimisé (O_2) présentant une meilleure densité tout en gardant une aussi bonne rétention du césium. Cette étude a également été effectuée afin de déterminer l'influence de la nature du cation C sur la structure hollandite et par suite sur l'incorporation du césium mais aussi sur certaines propriétés physico-chimiques des céramiques.

II.2. Elaboration et caractérisations de hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$

D'après la littérature, l'insertion de césium, cation de grande taille (r=1,74 Å [20]), dans la structure hollandite est facilitée par des ions C, de rayon ionique plus important que les ions Al^{3+}, comme les ions Ti^{3+} (voir aide-mémoire), qui engendrent une augmentation de la taille des tunnels [11, 17]. Néanmoins, l'incorporation d'ions Ti^{3+} nécessite un frittage sous charge sous atmosphère réductrice [8, 11]. Or, souhaitant un mode de synthèse simple reposant sur un frittage sous air (comme celui présenté dans le paragraphe II.1) en vue de l'appliquer à un procédé industriel, nous avons préféré envisager des cations C, stables sous air et possédant un rayon ionique supérieur à celui des ions Al^{3+}, tels que les ions Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+} (Tableau III.5). Avant de tenter de synthétiser des (Ba,Cs)-hollandites avec ces différents cations C, nous avons tout d'abord étudié les Ba-hollandites correspondantes.

être obtenu par de si courts traitements thermiques de calcination lors de la voie oxyde, à l'opposé de la voie alcoxyde.

Tableau III.5 : Rayons ioniques des cations C en coordinence 6 (sites octaédriques dans la hollandite) [20] et facteur de tolérance t_H des compositions de hollandite $Ba_{1,16}C_zTi_{8-z}O_{16}$ calculé d'après l'expression A.II.1 donnée dans l'Annexe II.

cation B	Al^{3+}	Cr^{3+}	Ga^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Sc^{3+}
r (Å)	0,535	0,615	0,620	0,645	0,720	0,745
t_H	1,006	0,991	0,990	0,985	0,982	0,966

II.2.1. Connaissances sur le domaine de stabilité des hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$

Pour étudier l'influence de la nature des cations C sur la structure et la microstructure des matériaux, une composition commune à toutes les céramiques (valeur x et y dans la formule de la hollandite) doit être choisie. Par conséquent, nous avons effectué une recherche bibliographique sur le domaine d'existence de chacune des (Ba,Cs)-C-hollandites (C= Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}) envisagées ici. Ne disposant le plus souvent que de données relatives aux Ba-hollandites (y=0), nous avons tout d'abord déterminé la formulation $Ba_x(C,Ti)_8O_{16}$ que nous allions étudier. Comme l'illustre le Tableau III.6, le domaine de composition conduisant d'après la littérature à de telles céramiques monophasées correspondrait à x compris entre 1,18 et 1,32. Néanmoins, de nombreuses différences existent sur les domaines de composition de ces hollandites selon les auteurs (Tableau III.6). De plus, les domaines de composition donnés pour ces matériaux s'appuient, le plus souvent, uniquement sur des résultats de diffraction X et non sur des résultats microstructuraux de MEB. Or, nous avons vu pour nos céramiques hollandite toute l'importance d'une étude par microscopie électronique pour la détection des phases parasites dans la partie précédente. Par conséquent, nous pouvons émettre de nombreuses réserves vis à vis de la plupart de ces domaines d'existence (Tableau III.6). Ainsi, afin de pouvoir comparer les céramiques $Ba_x(C,Ti)_8O_{16}$ à nos échantillons de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, nous avons choisi x=1,16, qui toutefois, d'après le Tableau III.6, n'appartient pas au domaine d'existence des Ba-Sc-hollandites monophasées.

Tableau III.6: Bilan sur les domaines d'existence de hollandites $Ba_x(C,Ti)_8O_{16}$ reportées dans la littérature.

Cations	Domaine de composition x	Hollandite synthétisée (x) sans étude de domaine
Al^{3+}	1,12-1,23 [8]; 1,16-1,28 [21, 22]; 1,14-1,23 [2, 3, 9] ; 0,3-1,2 [23]	1,08 [8]; 1,09 [8]; 1,11 [3] ; 1,12 [8, 24]; 1,14 [8, 25]; 1,20 [26] ; 1,23 [24, 25] ; 1,24 [3]
Cr^{3+}	1,12-1,34 [21, 22]	1,3 [26]; 1,34 [26]
Ga^{3+}	0,8-1,33 [27, 28] ; 1,16-1,32 [21, 22]	1,26 [24, 25] ; 0,8 [27] ; 1,3 [26]
Fe^{3+}	1,14-1,33 [12]	1,143 [10]; 1,28 [24, 25]; 1,3 [26]; 1,333 [10] ; 1,34 [26, 29]; 1,4 [26]
Mg^{2+}	0,8-1,33 [27, 28] ; 1,14-1,33 [12, 17, 30] ; 0,67-1,14 [31]	1 [26, 32, 33] ; 1,14 [25, 30, 34] ; 1,2 [35, 36] ; 1,33 [30, 34, 35]
Sc^{3+}	1,18-1,34 [21]	

A partir de cette composition $Ba_{1,16}(C,Ti)_8O_{16}$, le facteur de tolérance t_H de chaque hollandite peut être calculé, reflétant leur stabilité selon des considérations purement structurales (paragraphe II.1 de l'annexe II, [37]). Ainsi, plus t_H est proche de 1, plus la hollandite est stable. Ainsi, la Ba-Al hollandite serait la plus stable et la stabilité des Ba-hollandites diminuerait avec l'augmentation du rayon ionique du cation C (Tableau III.5). Par conséquent, la Ba-Sc hollandite serait la moins stable, ce qui laisse présager des risques de formation de phases secondaires lors de son élaboration.

Concernant les (Ba,Cs)-hollandites, ne disposant pas de données bibliographiques concernant leurs domaines d'existence, nous avons choisi de garder le squelette structural des hollandites au césium que nous souhaitons synthétiser identique à celui des Ba-hollandites ($Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ pour les cations C trivalents), c'est à dire le même taux d'ions C (z=2,32) et Ti (8-z=5,68). Ainsi, pour des raisons d'électroneutralité, le taux d'occupation des tunnels (x+y=1,16) ne peut pas être conservé. Nous l'avons alors choisi égal à 1,28 (x+y) afin de pouvoir comparer les hollandites $Ba_xCs_y(C,Ti)_8O_{16}$ aux céramiques de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ précédemment synthétisées. Ainsi la composition retenue pour les (Ba,Cs)-hollandites est $Ba_{1,04}Cs_{0,24}C_{2,32}T_{5,68}O_{16}$ pour des cations C trivalents.

II.2.2. Caractérisations des céramiques $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$

La majorité des céramiques Ba- ou (Ba,Cs)-hollandites a été synthétisée d'après le protocole d'élaboration optimisé O_2 pour pouvoir juger convenablement de l'influence de la composition chimique sur la structure et la microstructure des matériaux, préparés dans des conditions de synthèse identiques. Néanmoins, pour améliorer le caractère monophasé de certains échantillons, des traitements thermiques supplémentaires ont parfois été effectués. Nous présentons tout d'abord les caractérisations des Ba-hollandites puis celles des (Ba,Cs)-hollandites, l'insertion de césium étant envisagée uniquement pour les Ba-hollandites monophasées.

II.2.2.1. Ba-hollandites

Nous présenterons ici les caractérisations de ces céramiques en abordant tout d'abord leur caractère monophasé, puis leur microstructure et enfin leur structure cristallographique.

- *Caractère monophasé*

Les céramiques Ba-hollandites de composition $Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (C= Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}), préparées selon le procédé O_2, sont monophasées à l'échelle de la diffraction X (Figure III.13) et du MEB (Figure III.12 a, b, c), mis à part une phase A minoritaire détectée au MEB pour C=Ga^{3+} et Fe^{3+}. Cette phase A contient les éléments Ba, P, O (étude EDX), tout comme la phase d'impuretés observée précédemment (phase 1, Figure III.4), mais aussi le plus souvent du silicium en proportion variable (Tableau III.7, Figure A.III.5). Le silicium résulte certainement du broyage par attrition (billes en vitrocéramique) car les échantillons

broyés manuellement au mortier ne possèdent pas cette impureté, tout du moins à une telle concentration (Figure III.5). Néanmoins, les échantillons de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ attrités ne la présentaient pas non plus (Figure III.5), ce qui indique que cette pollution est relativement aléatoire. Néanmoins, cette phase est en faible quantité et peut être éliminée en utilisant un autre précurseur de TiO_2 et d'autres billes d'attrition (en céramiques de zircone), désormais commercialement disponibles. C'est pourquoi, ces céramiques seront considérées comme monophasées. De plus, leurs compositions sont relativement proches de celles attendues (Tableau III.7).

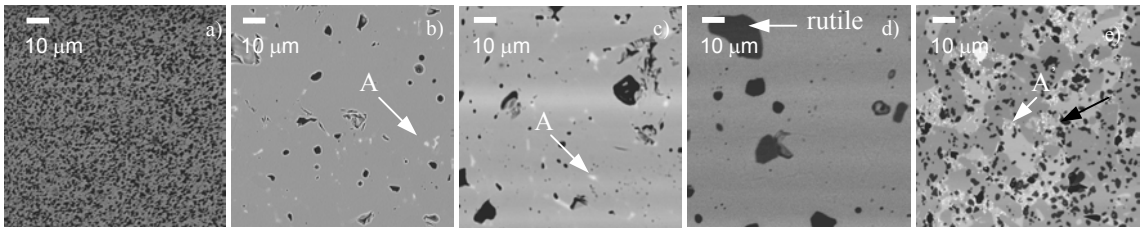


Figure III.12 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des céramiques (protocole O_2) de composition $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a), $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (b), $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (c), $Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$ (d), $Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (e).

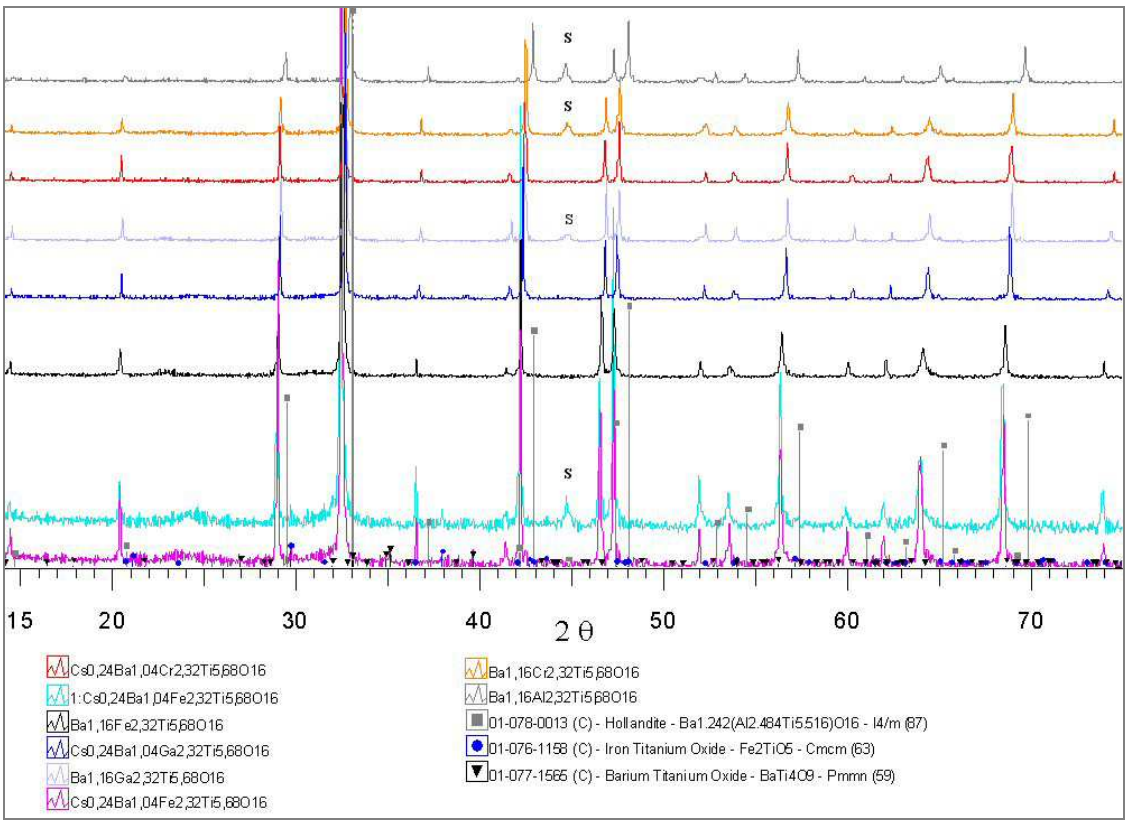


Figure III.13 : Diagrammes DRX des céramiques Ba- ou (Ba,Cs)-hollandites (C=Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) synthétisées d'après le mode d'élaboration O_2. ($\lambda_{K\alpha Co}$). S indique le support d'aluminium. La céramique de composition $Cs_{0,24}Ba_{1,04}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ indiquée par le chiffre 1 est synthétisée en utilisant des billes d'attrition en zircone yttriée.

Par contre, les échantillons de composition nominale $Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ sont polyphasés que ce soit en diffraction X (Figure III.14a et Figure.A.III.8) ou au MEB (Figure III.12 d et e, respectivement).

En effet, l'échantillon $Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$ présente du rutile en quantité importante (Figure III.14a, Figure III.12d), en accord avec la littérature [30], ce qui suggère un manque de réactivité du calcinat. Deux raisons peuvent être évoquées, le caractère réfractaire de l'oxyde MgO, d'après sa température de fusion élevée (Tableau III.8) ou une barrière d'activation importante pour former cette hollandite, étant donnée la différence importante entre les rayons ioniques des ions Mg^{2+} (r =0,720 Å) et des ions Ti^{4+} (r =0,605 Å).

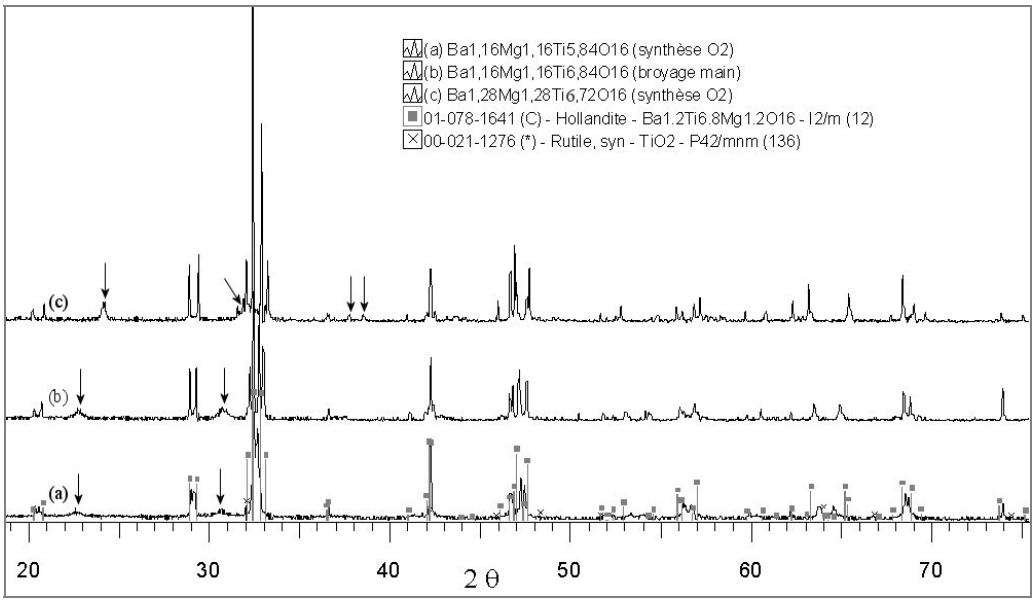


Figure III.14 : Diagrammes DRX de quelques Ba-Mg-hollandites ($\lambda_{K\alpha Co}$). Les flèches indiquent les raies de surstructure.

Afin de tenter d'obtenir ce matériau monophasé, des traitements thermiques supplémentaires ont été effectués sur cet échantillon. Un autre échantillon a également été synthétisé avec un précurseur de TiO_2, exempt de phosphore, à 1320°C. Mais les céramiques sont également polyphasées (Tableau III.7, Figure III.14b, Figure A.III.6). Ce caractère polyphasé ne résulte vraisemblablement pas du faible taux de baryum (x=1,16) car une hollandite de composition $Ba_{1,28}Mg_{1,28}Ti_{6,72}O_{16}$, également synthétisée, est toujours polyphasée (Tableau III.7, Figure A.III.6). Par conséquent, les céramiques de Ba-Mg hollandites, sont difficiles à obtenir monophasées, quelle que soit leur composition, dans le cas des traitements thermiques envisagées ici. Probablement, étant donné le caractère réfractaire de MgO ou encore une barrière d'activation élevée pour former cette hollandite, des traitements thermiques plus intenses auraient conduit à des céramiques monophasées, tout du moins pour la composition $Ba_{1,28}Mg_{1,28}Ti_{6,72}O_{16}$ pour laquelle la phase secondaire $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ était présente en faible quantité. Néanmoins de tels traitements n'auraient pas permis d'incorporer par la suite du césium dans la structure.

Ainsi, l'incorporation de césium n'a pas été envisagée pour les Ba-Mg-hollandites, notre principal critère étant le caractère monophasé du matériau.

Tableau III.7 : Caractéristiques des échantillons $Ba_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ dont les conditions de synthèse sont indiquées (T_f, d_f : température et durée de frittage) : composition nominale et réelle, densité et nature des phases parasites observées. Les éléments des phases parasites indiqués entre parenthèses sont probablement présents mais pas clairement mis en évidence (faible dimension des phases par rapport à la poire d'analyse).

Composition nominale	T_f (°C)	d_f (h)	Phase parasite	Composition réelle	$\frac{d}{d_{th}}$ [13]
Mode d'élaboration O_2					
$Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	30	Pas détectée	$^{E}Ba_{1,16}Cr_{2,29}Ti_{5,70}O_{16}$	$^{g}0,87$ $^{p}0,98$
$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	30	^{M}Ba, P,O, Si	$^{E}Ba_{1,18}Ga_{2,30}Ti_{5,68}O_{16}$	$^{g}0,93$ $^{p}0,96$
$Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	30	^{M}Ba, P, Si, O	$^{E}Ba_{1,13}Fe_{2,32}Ti_{5,70}O_{16}$	$^{P}0,98$
$Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$: A	1200	30	$^{M,E,X}TiO_2$	$^{E}Ba_{1,14}Mg_{1,07}Ti_{6,91}O_{16}$	
$Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1200	30	$^{M,X}Ti_3Sc_4O_{12}$ ^{M}Ba, P, Si, O, (Sc)		
Synthèses complémentaires					
$Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1320	30	^{M}Ba, P, Si, O	$^{E}Ba_{1,26}Cr_{1,96}Ti_{5,90}O_{16}$	
$Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$	A+1320°C 30h		$^{M}TiO_2$ ^{M}Ba, P, Si, Mg, O		
$^{14,15}Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$	1320	30	$^{M,E}BaTi_4O_9$	$^{E}Ba_{1,24}Mg_{1,05}Ti_{6,86}O_{16}$	
$^{15}Ba_{1,28}Mg_{1,28}Ti_{6,72}O_{16}$	1200	30	$^{M,E}Ba_4MgTi_{11}O_{27}$	$^{E}Ba_{1,27}Mg_{1,13}Ti_{6,80}O_{16}$	
$Ba_{1,28}Sc_{2,56}Ti_{5,44}O_{16}$	1200	30	$^{M,X}Ti_3Sc_4O_{12}$ $^{E}Ba_2Si_2TiO_8$	$^{E}Ba_{1,34}Sc_{2,52}Ti_{5,44}O_{16}$	
$^{14,15}Ba_{1,28}Sc_{2,56}Ti_{5,44}O_{16}$	1320	30	^{M}Ba, Sc, Ti, O inhomogénéïté	$^{E}Ba_{1,42}Sc_{2,50}Ti_{5,42}O_{16}$	

La céramique de composition $Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ résultant du procédé O_2 est également polyphasée avec la phase secondaire $Ti_3Sc_4O_{12}$ (phase D sur la Figure III.12 e, Figure A.III.8), et une phase riche en Ba, P, Si, Sc et O (phase A' sur la Figure III.12 e et Tableau III.7). De plus, concernant la phase majoritaire hollandite, les clichés MEB mettent en évidence des variations de contraste attribuables à des variations de composition au sein de la hollandite, en accord avec le diffractogramme DRX relativement complexe de la céramique (Figure A.III.8). Des essais similaires à ceux effectués pour les Ba-Mg-hollandites ont également été effectués (traitement thermique supplémentaire, augmentation de la teneur en baryum à 1,28) mais n'ont pas conduit à des matériaux monophasés ou homogènes en composition (Tableau III.7, Figure A.III.7, Figure A.III.8). L'origine principale du caractère polyphasé de ces céramiques n'est donc pas le taux de baryum. Cela peut provenir du caractère réfractaire de Sc_2O_3, bien que celui-ci soit moins prononcé que pour MgO (Tableau

[13] La densité des céramiques résulte soit de mesure d'après la poussée d'Archimède (indice p) ou de considérations géométriques (indice g) en utilisant la masse de la pastille divisée par son volume.

[14] Broyage manuel du calcinat.

[15] Changement de précurseur de TiO_2 (TRHP1) exempt de phosphore (Annexe III).

III.8) mais aussi du fait que Sc^{3+} et Mg^{2+} sont les cations de plus grand rayon ionique de la série envisagée, ce qui entraîne une stabilité moins grande de la phase hollandite, d'après les valeurs de t_H (Tableau III.5). **En raison de leur caractère polyphasé, nous ne retiendrons donc pas les Ba-Sc-hollandites pour l'insertion de césium.**

D'après cette étude, il apparaît que seules les Ba-hollandites avec C=Cr^{3+}, Ga^{3+} et Fe^{3+} ont pu être obtenues monophasées pour des traitements thermiques acceptables pour envisager l'insertion de césium par la suite (température et durée de frittage réduites). Les Ba-hollandites avec C=Mg^{2+} ou Sc^{3+}, préparées dans ces conditions, sont en effet polyphasées ou inhomogènes en composition.

- *Microstructure des échantillons*

Bien que le caractère monophasé des céramiques soit le premier critère pour sélectionner la matrice hollandite adéquate pour confiner le césium radioactif, un second caractère important, est la microstructure de la céramique, en relation directe avec sa densité, contrôlant les risques de relâchement vers l'environnement.

Comme l'ont montré les différents clichés MEB de la Figure III.12 correspondant aux différentes hollandites $Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, la céramique de composition $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est très peu dense, encore moins que l'échantillon $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Figure III.9c). Ainsi, les cations Al^{3+} et Cr^{3+} ne semblent pas favoriser la densification des céramiques. Cela est en accord avec la température de fusion – déterminée par ATD - relativement élevée de ces hollandites (Tableau III.8), qui pourrait vraisemblablement être à l'origine de problèmes diffusionnels lors du frittage plus marqués que pour les autres hollandites [38]. En effet, lors d'un frittage non réactif, la densification des céramiques est majoritairement contrôlée par la diffusion des espèces qui est liée à leur température de fusion. Or, bien que notre frittage soit réactif (la phase hollandite n'étant pas totalement obtenue après calcination), la faible densification de nos céramiques peut néanmoins en partie résulter de cet effet bien que ce ne soit pas le seul. En tout cas, elle ne semble pas contrôlée par le caractère réfractaire des oxydes C_2O_3 (Tableau III.8).

La densité des céramiques monophasées (C= Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) a été déterminée géométriquement ou en utilisant le principe d'Archimède (Tableau III.7). La détermination géométrique de la densité paraît plus adaptée dans le cas de matériaux poreux que celle par la poussé d'Archimède, en raison de la porosité ouverte. Ainsi, la Ba-Cr-hollandite serait densifiée à 87% alors que les hollandites au gallium et au fer seraient densifiées à 96 et 98% respectivement, en accord avec la porosité mise en évidence sur les clichés MEB (Figure III.12).

Ainsi, les Ba-hollandites au gallium ou au fer semblent les meilleures candidates pour l'insertion du césium en terme de densité.

Tableau III.8 : Température de fusion des oxydes C_2O_3 ou CO (C=Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}) et des Ba-et Ba-Cs-hollandites correspondantes (mode d'élaboration O_2). La congruence de la fusion des hollandites est également indiquée (C= congruent et NC= non-congruent). Les caractéristiques de la fusion des hollandites ont été déterminées par ATD (Figure III.23, paragraphe III.2). Leur température de fusion est estimée à partir de l'onset du pic de fusion (correspondant à l'intersection des tangentes de la ligne de base et du pic endothermique) observé sur les thermogrammes.

cation C	Al^{3+}	Cr^{3+}	Ga^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Sc^{3+}	Fe/Al[16]
T_{fusion} (oxyde) (°C)	2045	2435	1900	1565	2826	2485	-
T_{fusion} (Ba-hollandite) (°C)	1517	1650[17]	1431	1444	1418	1377	1475
Congruence de la fusion	NC	-	C	C	[18]-	[18]-	C
T_{fusion} (Ba, Cs-hollandite) (°C)	-	-	1413	1447	-	-	1473

➢ *Structure cristallographique*

Les Ba-hollandites avec C=Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} possèdent une structure quadratique I4/m (Figure III.13) alors que celles avec C=Mg^{2+} et Sc^{3+} (pour un taux de 1,16 ou 1,28) présentent une structure monoclinique I2/m comme l'illustre clairement l'éclatement des raies de diffraction par rapport à la structure I4/m (Figure III.14, Figure A.III.8). Le passage de la structure quadratique à monoclinique résulte de la largeur trop importante des tunnels dans la structure I4/m, contrôlée par les rayons ioniques des cations C, par rapport à la taille des cations Ba^{2+} [24, 39, 40] (paragraphes I.1., I.2.1.3 et I.2.3. du chapitre II). Les rayons ioniques importants des ions Mg^{2+} et Sc^{3+} conduiraient ainsi à des sites de trop grande taille pour les ions Ba^{2+} si la structure restait quadratique. C'est la raison pour laquelle une transformation monoclinique (I2/m) est observée dans ces cas, en accord avec la littérature [3, 30, 35] (Tableau A.III.4). Notons que certains auteurs signalent que les Ba-hollandites au fer et au chrome sont également de structure monoclinique [10, 21, 26] (Tableau A.III.4), mais cela ne semble pas être le cas de nos échantillons, en accord néanmoins avec des récents travaux de Carter portant sur les Ba-Fe-hollandites [41]. En effet, les diffractogrammes de nos Ba-Cr ou Fe-hollandites présentent des raies de largeur homogène et non dédoublées, ce qui n'est pas en accord avec une structure monoclinique (Figure III.13). De plus les affinements des paramètres de maille de ces deux hollandites en structure monoclinique à l'aide d'un logiciel U-fit (méthode des moindres carrés) ou par la méthode de 'Le bail' (première partie de l'affinement Rietveld) ne sont pas stables ou conduisent à des paramètres de maille très proches d'une structure quadratique. Evidemment, comme toute structure quadratique peut

[16] Les échantillons référencés Fe/Al dans le Tableau III.8 correspondent aux hollandites de composition $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$.

[17] La température de fusion de la Ba-Cr-hollandite étant trop élevée pour être déterminée par notre appareil d'ATD (limite ~1600°C), elle a été estimée à l'aide d'un pyromètre optique. L'échantillon est alors placé sous argon dans une nacelle en graphite chauffée par induction magnétique. Par cette technique, nous n'avons pas accès au caractère congruent ou non de la fusion.

[18] Le caractère congruent ou non de la fusion des Ba-Mg ou Sc-hollandites ne peut pas être déterminé, les céramiques correspondantes étant polyphasées.

être décrite en structure monoclinique, nous aurions pu garder une telle description. Néanmoins, estimant qu'une structure monoclinique ne serait pas révélatrice de la structure réelle, nous avons préféré garder une structure quadratique.

Les paramètres de maille des céramiques hollandites monophasées ont été déterminés pour évaluer l'influence de la nature des cations C sur la structure ainsi que celle du taux de baryum (Tableau A.III.3). Comme le montre la Figure III.15 représentant l'évolution des paramètres a et c de la structure quadratique en fonction du rayon moyen r(Ti,C) des cations (Ti,C) de la charpente, une augmentation des paramètres a, c et du volume de la maille est associée à celle de r(Ti,C), en accord avec [24, 39] (Figure III.15). La sensibilité du paramètre a à la nature du cation C est plus grande que celle du paramètre c. L'origine de cette différence de sensibilité n'est actuellement pas encore expliquée. Suite à l'augmentation de ces paramètres de maille (paragraphe I.2.1.3. du chapitre II), les Ba-hollandites avec C=Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} possèdent ainsi des cavités plus grandes dans les tunnels que celles de la Ba-Al-hollandite, ce qui devrait favoriser l'insertion du gros cation césium par la suite. En effet, leurs paramètres a et c étant notamment plus grands que ceux de la Ba-hollandite $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (Figure III.15, Tableau A.III.3), équivalent de la (Ba,Cs)-hollandite $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ déjà obtenue monophasée (paragraphe II.1.3), nous pouvons penser que l'incorporation de césium dans ces Ba-hollandites (C= Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) ne posera pas de difficultés.

Par ailleurs, l'augmentation du taux de baryum dans les tunnels engendre une légère diminution du paramètre a et du volume de la maille sans affecter le paramètre c (Figure III.15). Cette tendance est observée en comparant notamment les compositions $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a= 9,968 Å; c=2,923 Å) et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,68}O_{16}$ (a= 9,963 Å; c=2,924Å) (Figure III.15). Les cations Ba^{2+} étant des ions de taille moyenne (en comparaison avec le césium), l'évolution des paramètres de maille est essentiellement contrôlée par le rayon moyen des cations C et Ti^{4+} du squelette de la structure (paragraphes I.2.1.3 et I.2.2.1. du chapitre II). Or à une augmentation du taux de baryum est associée une augmentation du rapport des cations Al^{3+} (r = 0,535 Å) sur les ions Ti^{4+} (r = 0,605 Å) qui induit alors une diminution du rayon moyen r(Al^{3+},Ti) [2]. D'après le paragraphe précédent, les paramètres a et c devraient alors diminuer. Néanmoins, la sensibilité du paramètre c étant moins grande que celle du paramètre a et la variation de r(Ti,Al^{3+}) relativement faible, le paramètre c n'est pas affecté. Ainsi, la taille des cavités dans les tunnels étant, en outre, fonction du paramètre a (Annexe II), il est préférable de choisir un taux de baryum relativement bas pour insérer le césium par la suite, lorsque le rayon ionique des cations C est inférieur à celui des ions Ti^{4+} [3].

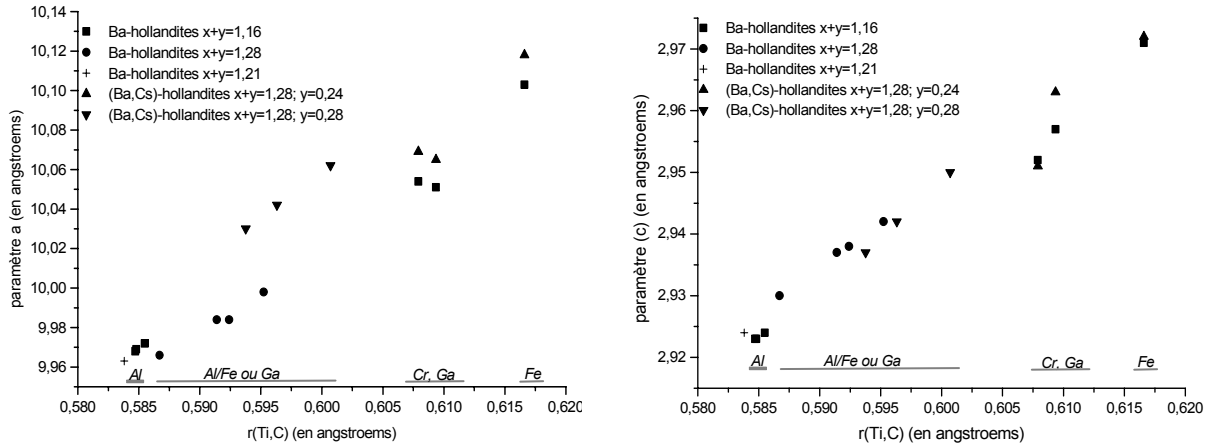


Figure III.15 : Evolution des paramètres de maille a et c de la structure quadratique pour différents échantillons de hollandite de composition générale $Ba^{2+}_xCs^{+}_yC^{3+}_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}O_{16}$, en fonction du rayon moyen des ions Ti^{4+} et C^{3+}, défini par $r(Ti,C)=\frac{(2x+y)\cdot r_C^{3+}+(8-2x-y)\cdot r_{Ti}^{4+}}{8}$ [20].

Par ailleurs, des raies supplémentaires aux raies principales de la structure quadratique ou monoclinique de la hollandite sont observées sur l'ensemble des diffractogrammes, aux bas angles (domaine angulaire 22-25° et 30-31°). Ces raies présentent des largeurs importantes et des intensités faibles dépendant des échantillons (Figure III.16, Figure III.14 , Figure A.III.8). D'après la littérature (paragraphe I.2.2.3. du chapitre II), elles résulteraient d'une organisation à plus grande échelle que la maille élémentaire, des cations Ba^{2+} au sein de leur tunnel (surstructure) [2, 10, 34]. Cette organisation ne dépendrait pas uniquement des interactions entre les cations Ba^{2+} au sein d'un même tunnel mais aussi entre les tunnels adjacents. Les interactions entre les tunnels dépendraient de la nature des cations C [8, 42, 43]. Or, les raies supplémentaires semblent plus marquées pour les Ba-hollandites au magnésium et scandium et en particulier pour la céramique de composition $Ba_{1,28}Mg_{1,28}Ti_{6,72}O_{16}$ (mode opératoire O_2, Figure III.14). Les raies de surstructure sont le plus souvent au nombre de deux et très larges, ce qui n'est pas la cas pour cet échantillon (Figure III.14c). Sur ce diagramme, des raies supplémentaires sont également observées dans le domaine angulaire 35-40° attribuables à de la surstructure par comparaison à la fiche de référence JCPDS (79-1081) où la structure de la hollandite est décrite comme une supermaille de paramètre c égal à 5 fois celui de la maille de base. Ainsi, cet ordonnancement semble plus important pour les structures monocliniques (Ba-Mg ou Sc-hollandites) que quadratiques. Par ailleurs, en comparant les raies larges de surstructure (intensité des raies 1 et 2, Figure III.16) des Ba-hollandites quadratiques, l'ordonnancement semble plus important pour les hollandites au fer puis au gallium et moindre pour celles au chrome et à l'aluminium. D'après la littérature, plusieurs phénomènes, déjà décrits dans le paragraphe I.2.2.3 du chapitre II, peuvent rendre compte de l'influence de la nature des cations trivalents sur l'extension de l'ordre des cations Ba^{2+} entre les tunnels [8, 17, 30, 42-44]. Seule celle du déplacement vers des positions décentrées des cations trivalents

au sein de leur octaèdre, pourrait expliquer nos résultats [17, 30, 45]. En effet, ce déplacement serait d'autant plus grand que les cations C sont petits (en accord avec une étude de la permittivité des hollandites à l'aluminium et au gallium que nous avons réalisée mais qui n'est pas reportée dans ce mémoire) [2, 24, 39], ce qui diminuerait les interactions entre les tunnels (effet d'écran) [46]. L'extension des domaines ordonnés pour les hollandites à l'aluminium ou au chrome serait alors plus faible, ce qui diminuerait l'intensité des raies de surstructure. Notons, par ailleurs, que des traitements thermiques de frittage prolongés ne semblent pas augmenter l'étendue de cet ordonnancement. En effet, ces raies larges ne s'affinent pas de manière significative lorsque la durée de frittage de la hollandite $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est augmentée de 30 à 216h (Figure III.16 a et e). Ainsi, l'ordonnancement ne semble pas très sensible à l'histoire du matériau.

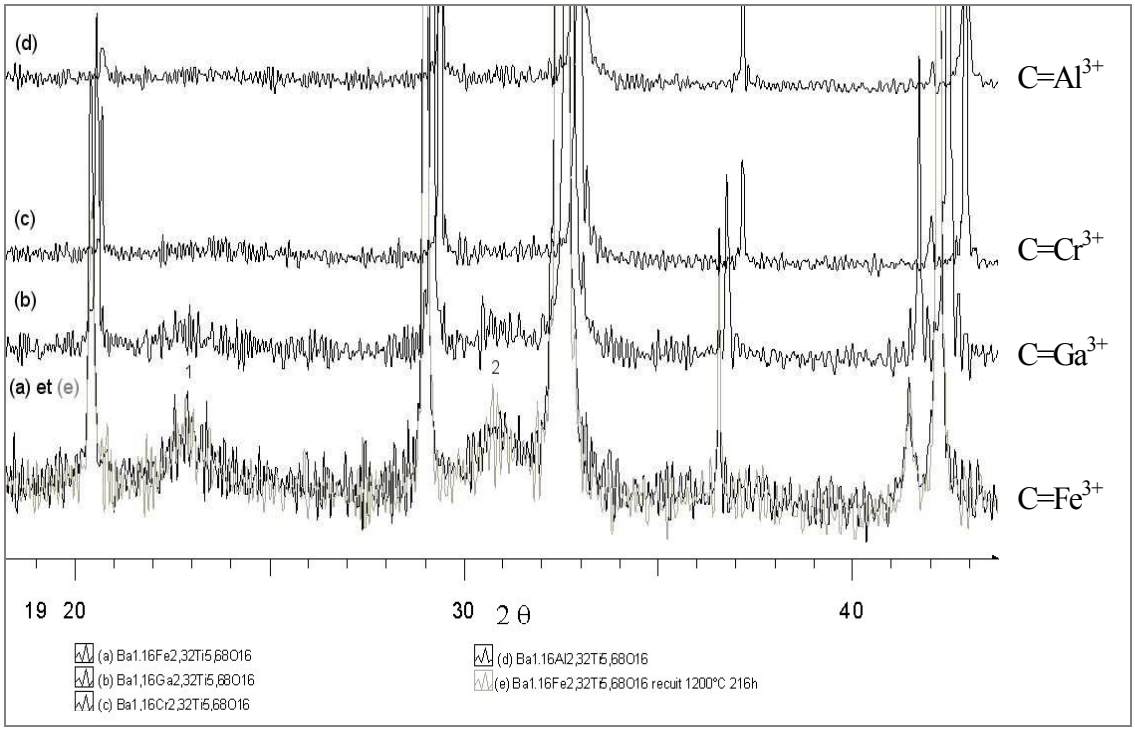


Figure III.16 : Agrandissement des diagrammes de diffraction des hollandites $Ba_{1,16}(C,Ti)_8O_{16}$ préparées selon le protocole optimisé O_2.

D'autre part, la position des raies de surstructure semble fonction du taux de baryum dans la hollandite et peu de la nature du cation C. En effet, ces raies sont décalées vers les grands angles pour des taux de baryum élevés (Figure III.14), en accord avec la littérature [12, 25]. Par contre, leur position est relativement semblable entre les différentes hollandites $Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) (Figure III.16).

Nous reviendrons plus longuement, dans le chapitre IV, sur cette notion de surstructure et notamment sur son origine et sur son étendue.

La nature des cations C influe donc sur le type de structure adoptée par la hollandite qui serait quadratique pour les ions $C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} et monoclinique pour les ions $C=Mg^{2+}$, Sc^{3+} en raison de leur important rayon ionique. Par ailleurs,

l'augmentation des rayons ioniques des cations C entraîne l'augmentation des paramètres de maille, en particulier du paramètre a contrôlant la taille des tunnels. Enfin la nature du cation C affecte également l'ordonnancement des cations Ba^{2+} au sein des tunnels de la hollandite qui serait plus important pour les hollandites au fer et au gallium en raison de plus fortes interactions des cations Ba^{2+} entre les tunnels voisins. Par ailleurs, la teneur en baryum influe également sur les paramètres de maille et sur l'ordonnancement dans les tunnels.

D'après cette étude, il apparaît donc que les Ba-hollandites avec C=Ga^{3+} et Fe^{3+} sont les plus adaptées à l'incorporation de césium d'après leur caractère monophasé, leur microstructure et leur structure (paramètres de maille élevés). Néanmoins, l'insertion du césium sera aussi étudiée pour la Ba-Cr-hollandite malgré sa faible densification car elle est obtenue monophasée. Par contre, les Ba-hollandites avec C=Mg^{2+} et Sc^{3+} (polyphasées) ne peuvent convenir étant donné la faible réactivité des oxydes MgO et Sc_2O_3 à la température de frittage retenue (1200°C) pour incorporer le césium et/ou la différence de taille entre les ions Mg^{2+}, Sc^{3+} et l'ion Ti^{4+}.

II.2.2.2. (Ba, Cs)-hollandites

Les céramiques (Ba,Cs)-hollandites que nous avons tentées de synthétiser selon le mode d'élaboration O_2 correspondent aux compositions $Ba_{1,04}Cs_{0,24}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avec C=Cr^{3+}, Ga^{3+} et Fe^{3+}. Les différentes caractérisations seront présentées, dans un premier temps, par famille d'échantillons.

- *(Ba,Cs)-Cr-hollandites*

La céramique de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est monophasée à l'échelle de la diffraction X (Figure III.13) et au MEB[19] (Figure III.17a). Néanmoins, comme cela était également le cas pour la hollandite $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Figure III.12 a), elle est très poreuse, ce qui rend inacceptable une telle matrice du point de vue du confinement du césium radioactif. Ces résultats sont en accord avec les travaux de G. Leturcq et al. [47]. De plus, l'analyse microsonde révèle que seule la moitié du césium introduit est insérée dans la hollandite (Tableau III.9), ce qui suggère soit la présence de phases parasites concentrant du césium non détectées par MEB, soit une importante volatilisation du césium lors du frittage. Afin d'améliorer la densification de ce matériau, une céramique de cette composition a été frittée à 1320°C pendant 30h. Malgré tout, une forte porosité subsiste (Figure III.17j), alors qu'un tel traitement thermique appliqué à la Ba-Cr-hollandite conduit à un matériau bien densifié (Figure III.17i). Par conséquent, le césium semble encore une fois défavoriser la

[19] Néanmoins, le caractère monophasé de cette céramique est difficile à apprécier en raison de sa microstructure très poreuse

densification des céramiques, probablement en raison de sa volatilisation pendant le frittage, traduisant une faible capacité de piégeage du césium par une telle hollandite.

Cette composition ne peut donc pas être retenue pour un confinement de césium radioactif (surface spécifique élevée, faible rétention du césium, mauvaise tenue mécanique).

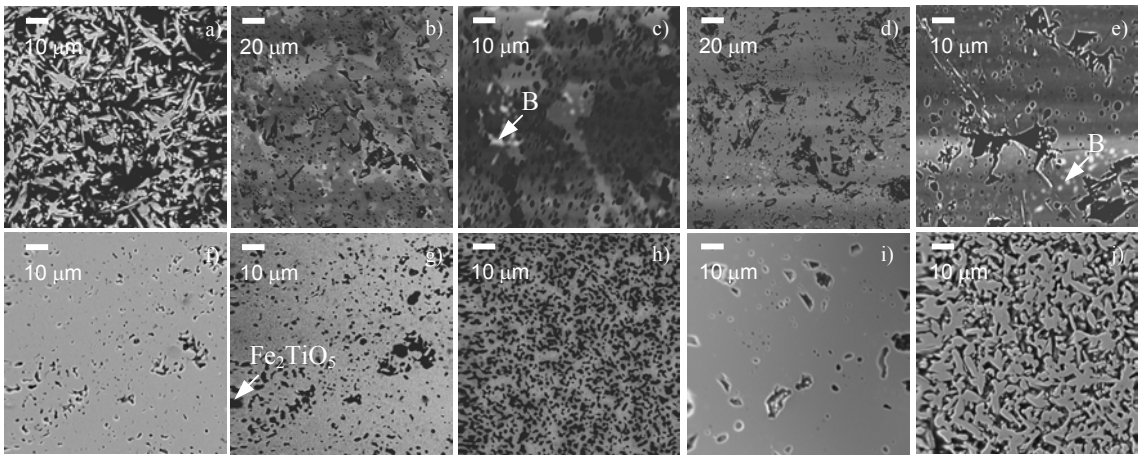


Figure III.17 : Clichés MEB des céramiques de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a), $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (b, c), $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (d, e), $^{20}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (f, g), $^{20}Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (h), résultant du procédé O_2, $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (i) et $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (j) frittées à 1320°C 30h. (a, b, c, d, e, g, h) électrons rétrodiffusés ; (f, i, j) : électrons secondaires.

Tableau III.9 : Caractéristiques des échantillons $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ synthétisés d'après le mode opératoire O_2 en utilisant un dioxyde de titane exempt de phosphore.

Composition nominale	Phase parasite	Composition réelle
$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$		$^{21E}Ba_{1,08}Cs_{0,11}Cr_{2,10}Ti_{5,86}O_{16}$
$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$^{M,E}CsGaSi_{0,4}Ti_{0,6}O_4$ ^{E}riche en Ga	$^{E}Ba_{1,15}Cs_{0,15}Ga_{2,45}Ti_{5,55}O_{16}$
$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$^{X}BaTi_4O_9$, $^{X,E}Fe_2TiO_5$, ^{M}Cs, Si, Ti, O	$^{E}Ba_{0,97}Cs_{0,21}Fe_{2,23}Ti_{5,79}O_{16}$
$^{20}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$^{X}BaTi_4O_9$ (?); $^{X,E}Fe_2TiO_5$	$^{E}Ba_{1,06}Cs_{0,26}Fe_{2,28}Ti_{5,70}O_{16}$ $^{A}Ba_{1,10}Cs_{0,24}Fe_{2,35}Ti_{5,65}O_{16}$
Autre traitement thermique : 1320°C 30h		
$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	-	$^{21,E}Ba_{1,11}Cs_{0,06}Cr_{2,09}Ti_{5,86}O_{16}$

➢ *(Ba,Cs)-Ga-hollandites*

La céramique de composition nominale $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ préparée selon le protocole O_2 est monophasée à l'échelle de la diffraction X (Figure III.13) mais pas à celle du MEB. En effet, les clichés MEB (Figure III.17 b et c) révèlent deux phases majoritaires grises de contrastes différents et une phase blanche B (électrons rétrodiffusés). La différence de contraste résulte de légères variations de composition de la phase hollandite. Par contre, la

[20] Broyage par billes d'attrition en zircone yttriée au lieu de billes en vitrocéramique à base de zircone

[21] La détermination de la composition de cet échantillon est difficile étant donné sa forte porosité.

phase B est bien une phase secondaire de composition $CsGaSi_{0,4}Ti_{0,6}O_4$ (Tableau III.9, Figure III.18). Cette phase serait dérivée de $CsGaTiO_4$, phase récemment reportée par Carter et al. [16]. Cette phase semble concentrer une quantité non négligeable de césium car le taux de césium incorporé dans la phase hollandite est de 0,15 au lieu de 0,24 (Tableau III.7).

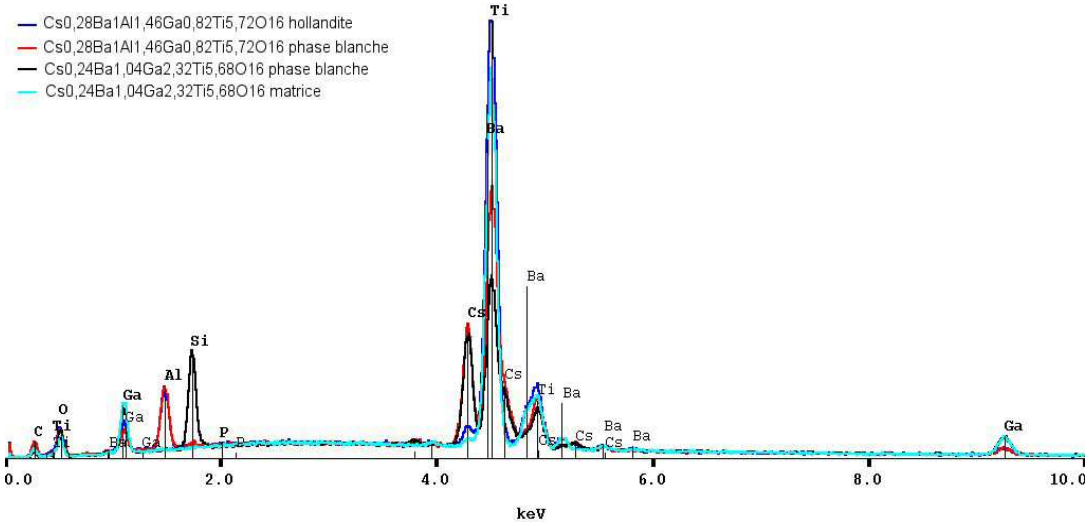


Figure III.18 : Spectres EDX des phases secondaires et de la matrice des échantillons de composition nominale $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$.

Cette phase a aussi été détectée par RMN du césium (flèche de la Figure III.19), ce qui suggère qu'elle représente quelques pourcents de la céramique. Elle correspond à un déplacement chimique de 94 ppm approximativement, soit 50 ppm au-dessus du signal de la phase [22]$CsAlTiO_4$ [14] (Figure III.19), probablement en raison de leur différence de composition. Elle est notamment mise en évidence par rapport au signal RMN de Cs de la matrice hollandite situé à 250 ppm en étudiant les temps de relaxation relatifs à ces deux signaux RMN.

La présence de cette phase parasite pouvant être favorisée par les impuretés de silicium ou par le gallium, une céramique de composition [23]$Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ a été synthétisée en utilisant de plus des billes d'attrition en zircone yttriée. Dans ce cas, une phase secondaire, de composition voisine de $Cs(Al_{0,5}Ga_{0,5})TiO_4$ a été observée par MEB (Figure III.18, Tableau A.III.3). Elle correspond donc à une substitution partielle des ions Ga^{3+} par les ions Al^{3+} par rapport à la phase parasite précédente. Cette phase semble toutefois présente en plus faible quantité que la précédente car elle n'est pas détectée par RMN (Figure III.19) et car la composition de la hollandite révèle un taux de césium de 0,24 au lieu de 0,28 (Tableau

[22] Afin d'enregistrer le spectre RMN de $CsAlTiO_4$, nous avons préparé cette phase en utilisant le protocole suivant : calcination à 810°C 4heures (montée en température de 6°C/min) et frittage à 1200°C pendant 30h (6°C/min). Un excès de nitrate de césium est introduit dans la perspective d'une perte de masse de 0,2 % de césium par heure au-dessus de 840°C [48]. Le matériau ainsi obtenu est composé en majorité de $CsAlTiO_4$ avec toutefois des phases secondaires Al_2O_3 et TiO_2 (sous forme rutile).

[23] Cette composition a été choisie pour l'étude structurale de la hollandite par RMN (voir chapitre IV).

A.III.3, Figure III.17h). Par conséquent, la phase parasite riche en césium, semble favorisée par la présence d'impuretés silicium mais aussi par les ions Al^{3+} et Ga^{3+} qui ont tendance à former ce type de phase, connue par ailleurs pour sa faible durabilité chimique [11].

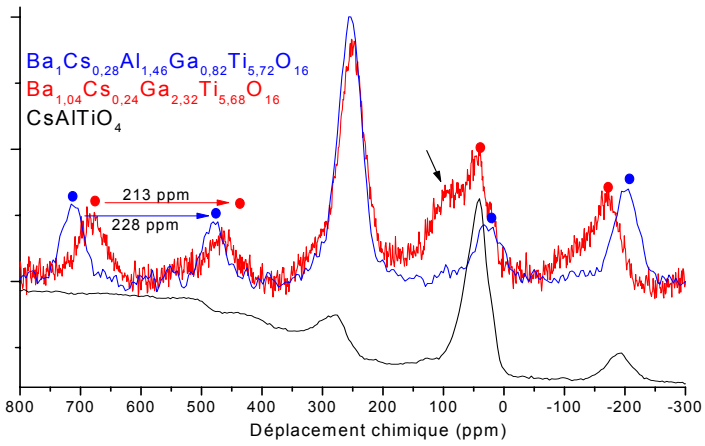


Figure III.19 : Spectre ^{133}Cs RMN MAS des (Ba,Cs)-C-hollandites (C= Ga^{3+} ou Al^{3+}/Ga^{3+}) et de $CsAlTiO_4$ (B_0=11,75 T, ν_R =15000 ou 14000 (rouge) Hz). La flèche indique une phase parasite dans les céramiques hollandite alors que les points (•) correspondent aux bandes de rotation.

Par conséquent, les (Ba,Cs)-Ga-hollandites, avec une substitution partielle ou non des ions Ga^{3+} par des ions Al^{3+}, ne peuvent pas être retenues comme matrices de confinement du césium radioactif (présence de phases secondaires riches en césium).

➢ *Les (Ba,Cs)-Fe hollandites*

La céramique de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, résultant du mode d'élaboration O_2 comporte plusieurs phases parasites dont Fe_2TiO_5 et $BaTi_4O_9$ et une phase blanche observée par MEB constituée essentiellement de Cs et Si (phase B, Figure III.17 d et e, Figure III.13, Figure A.III.5). La proportion de cette phase est relativement faible d'après les clichés MEB et la composition de la hollandite (taux de Cs de 0,21 au lieu de 0,24, Tableau III.7). Par conséquent, la densification de ce matériau étant bonne, nous avons essayé d'éliminer la phase riche en césium en préparant un second échantillon en utilisant des billes en zircone yttriée lors du broyage par attrition. Comme le montrent les images MEB de cette céramique (Figure III.17 f et g), cette phase n'est plus détectée, conduisant ainsi à l'incorporation totale du césium dans la hollandite (Tableau III.7). Néanmoins, subsiste encore quelques traces de Fe_2TiO_5 (Figure III.17 f) également soupçonnées par diffraction X (Figure III.13). La présence de cette phase n'est pas rédhibitoire car, ne concentrant pas le césium, elle ne compromet pas la pérennité du matériau.

Par conséquent, cette céramique semble constituer un bon matériau de stockage du césium radioactif en terme de microstructure et de rétention de césium.

➢ *Structure cristallographique des (Ba,Cs)-hollandites*

Comme cela était le cas pour les Ba-hollandites (C= Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) correspondantes, les (Ba,Cs)-hollandites possèdent aussi une structure quadratique, ce qui n'est pas surprenant car les ions Cs^{+} de plus grande taille que les ions Ba^{2+} favorisent la structure quadratique (paragraphe I.1 du chapitre II, Figure III.13). La détermination des paramètres de maille de ces différentes hollandites montre, de manière similaire aux Ba-hollandites, une augmentation des paramètres a, c et du volume de maille V avec le rayon moyen r(C,Ti) (Figure III.15). De plus, elle révèle aussi une augmentation du paramètre a et du volume V sans modification de c, par rapport aux Ba-hollandites. Cette observation est corroborée par la comparaison des paramètres de maille des hollandites de composition $Ba_{1,28}Al_{1,64}C_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}C_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (C=Fe ou Ga), les taux d'occupation des tunnels étant alors strictement égaux (en théorie) pour ces deux hollandites (Figure III.15, Tableau A.III.3). Par conséquent, l'incorporation de césium dans ces différentes hollandites, quelle soit leur composition, engendre une dilatation uniquement latérale des canaux (reflétée par le paramètre a) résultant des contraintes stériques engendrées par ce gros cation sur les parois des tunnels [3, 24]. La présence de lacunes cationiques dans les tunnels permet de limiter l'évolution du paramètre c [3].

Par ailleurs, des raies de surstructure sont aussi observées sur les diffractogrammes des (Ba,Cs)-hollandites. Elles sont le plus souvent de plus faible intensité que celles détectées pour les Ba-hollandites correspondantes (Figure III.13), en accord avec la littérature [2]. Cela révèle un désordre structural plus important en raison de la présence de deux types de cations (Ba^{2+}, Cs^{+}) dans les tunnels.

L'insertion de césium permet de conserver la structure quadratique des Ba-hollandites mais engendre une dilatation des tunnels ainsi qu'une diminution de l'ordonnancement des cations Ba^{2+}/Cs^{+}-lacunes au sein des canaux.

II.2.2.3. Conclusions sur l'influence de la nature du cation C sur les céramiques de hollandite

Ainsi, l'insertion de césium au sein de la structure hollandite apparaît favorisée par des cations C (Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) de plus grand rayon ionique que celui des ions Al^{3+} grâce à l'augmentation des paramètres de maille associée. La céramique hollandite de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ semble la meilleure candidate pour le confinement du césium radioactif. En effet, les ions Mg^{2+} et Sc^{3+}, ne permettent pas d'obtenir des Ba-hollandites à des températures acceptables pour insérer du césium (matériau polyphasé). D'autre part, les ions Cr^{3+}, tout comme les ions Al^{3+} conduisent à une faible densification des céramiques en raison vraisemblablement de problèmes diffusionnels lors du frittage, associés à des températures de fusion élevées des hollandites correspondantes. D'autre part, les ions Ga^{3+}, mais aussi Al^{3+}, semblent favoriser la formation d'une phase parasite de type $Cs(Ga,Al)TiO_4$ de faible durabilité chimique. C'est pourquoi, la (Ba,Cs)-Fe-hollandite relativement dense et permettant

d'incorporer la totalité du césium introduit apparaît comme un bon compromis pour confiner le césium. Cette céramique $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ synthétisée par voie oxyde répond d'ailleurs davantage à notre cahier des charges que celle de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, renfermant à la fois du fer et de l'aluminium, obtenue par voie oxyde car cette dernière est relativement peu dense et est susceptible de former la phase parasite $CsAlTiO_4$. De plus, diminuer le nombre de réactifs est toujours un avantage face à une application industrielle. Néanmoins, les ions aluminium peuvent renforcer la durabilité chimique de la hollandite, comme cela a été suggéré dans la littérature [44, 49-51] (paragraphe III.4 du chapitre II). Néanmoins, d'autres travaux montrent qu'au contraire l'excellente durabilité chimique de la hollandite ne repose pas sur les ions Al^{3+} mais plutôt sur les ions Ti^{4+} [52]. Il sera donc nécessaire de vérifier que la hollandite de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ présente une aussi bonne durabilité que la céramique de référence $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, ce qui permettra de valider cette formulation ainsi que la méthode de synthèse par voie oxyde de la hollandite. D'autre part, une étude sur la teneur ralative Ba/Cs pour ces Fe-hollandites serait à effectuer pour augmenter le taux de césium introduit car l'oxyde de césium Cs_2O ne représente actuellement que 3,8% massique de la hollandite au lieu de 5% visé dans le cahier des charges (paragraphe II.4 du chapitre I). Cette augmentation du taux de césium que nous n'avons pas étudié dans le cadre de notre travail, pour des raisons de temps, ne devrait pas soulever de nouvelles difficultés, étant données les valeurs relativement élevées des paramètres de maille des Fe-hollandites (facilité d'accueil des gros cations dans les tunnels). Enfin, nous rappelerons les étapes principales du protocole de synthèse par voie oxyde permettant d'obtenir cette céramique monophasée :

- Calcination des réactifs $BaCO_3$, $CsNO_3$, Fe_2O_3, TiO_2 à 810°C pendant 4 heures en contrôlant tout d'abord la pureté du TiO_2 utilisé (exempt de phosphore).
- Broyage par attrition avec des billes en zircone yttriée (désormais disponibles commercialement) plutôt que des billes en vitrocéramique renfermant de la silice, pendant 1h à 550 tours/min.
- Frittage réactif à 1200°C pendant 30 heures sous air.

II.2.3. Autres caractéristiques physico-chimiques des échantillons de hollandite

Pour des matrices destinées au confinement de déchets radioactifs (ici, le césium qui est un élément relativement mobile), deux propriétés associées à leur comportement à long terme, semblent primordiales :

- leur durabilité chimique qui traduit en fait la réactivité de la matrice, à plus ou moins long terme, face à l'agression de l'eau au cours du stockage des colis des déchets (paragraphe II du chapitre I).
- leur conductivité ionique (une conductivité ionique élevée traduisant une forte mobilité des ions au sein de la matrice). Dans le cas des matrices hollandites, nous

chercherons en particulier à avoir une faible mobilité des cations Cs^+ et Ba^{2+} dans les tunnels, à la différence des recherches qui ont été réalisés dans le passé sur des matrices de type hollandite pour des applications en tant que conducteurs ioniques (hollandite au potassium).

Dès lors, nous avons étudié ces propriétés pour nos céramiques hollandite. Dans le chapitre VI, nous présenterons également une autre caractéristique importante de telles matrices, à savoir leur comportement sous irradiation électronique, simulant la désintégration β du césium radioactif. Par ailleurs d'autres caractérisations structurales de nos échantillons de hollandite, à une échelle plus locale, cette fois-ci, seront présentées dans le chapitre IV.

II.2.3.1. Etude de la durabilité chimique

Les tests de lixiviation sont en cours.

II.2.3.2. Etude de la conductivité ionique

La conductivité ionique est mesurée par spectroscopie diélectrique dont le principe et le dispositif expérimental utilisé sont exposés en Annexe VII. Cette technique permet de caractériser des phénomènes de transport aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle interatomique[24]. Elle donne notamment accès aux sauts d'ions entre sites voisins. Ces mesures n'ont pas été réalisées sur la céramique (Ba,Cs)-Fe-hollandite retenue dans le paragraphe précédent, afin de ne pas être gêné par la conductivité électronique Fe^{2+}/Fe^{3+} ('electron hopping') pouvant prédominer sur la conductivité ionique. De plus, souhaitant des matériaux monophasés et sans espèces à degré d'oxydation mixte, nous avons donc choisi les Ba-hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Ne répondant pas à ces derniers critères, aucune des (Ba,Cs)-hollandites n'a donc été étudiée. Néanmoins, nous pouvons penser que leur conductivité n'est pas très différente de celle des Ba-hollandites, car la mobilité des ions Cs^+ qui sont, de plus, de gros cations, sera freinée par les cations Ba^{2+} les plus chargés. Ainsi, ces deux hollandites ont été caractérisées afin d'évaluer l'influence de la taille des cations C et donc des tunnels (taille contrôlée par les paramètres de maille, Figure III.15, Tableau.A.III.3) sur la conductivité ionique.

- *Etude de la Ba-Al-hollandite*

A partir du coefficient de réflexion de l'onde électromagnétique de cette céramique (Annexe VII), les évolutions de sa résistivité, de sa permittivité et de sa conductivité complexes sont déterminées en fonction de la fréquence de l'onde incidente, de 40 à 1,1. 10^8 Hz. Néanmoins, les représentations de la partie imaginaire de ces grandeurs en fonction de la partie réelle permettent de mieux discerner les différents phénomènes diélectriques observés. C'est pourquoi seuls ces diagrammes seront représentés dans ce mémoire.

[24] Plus le phénomène de transport s'effectue sur une faible distance, plus la fréquence est élevée.

La conductivité de cette hollandite est déterminée à partir du diagramme de résistivité complexe, au-delà de 100°C (pour des températures inférieures, nous nous situons sous la limite de détection du dispositif expérimental). Le diagramme obtenu (Figure III.20a) met tout d'abord en évidence l'existence d'une relaxation sur le domaine de fréquence R_1 (10^4-10^5 Hz) (début d'un intense arc de cercle), résultant des résistances et des capacités de contact entre les grains de la céramique hollandite. En effet, les joints de grains constituent des obstacles à la diffusion des espèces chargées et ainsi contribuent aux variations de la résistivité et de la permittivité en fonction de la fréquence. Cette relaxation, ayant lieu à l'échelle du grain (de l'ordre du µm), est observée à basse fréquence par rapport à des mouvements locaux (de l'ordre de quelques Å) tels que des sauts interatomiques.

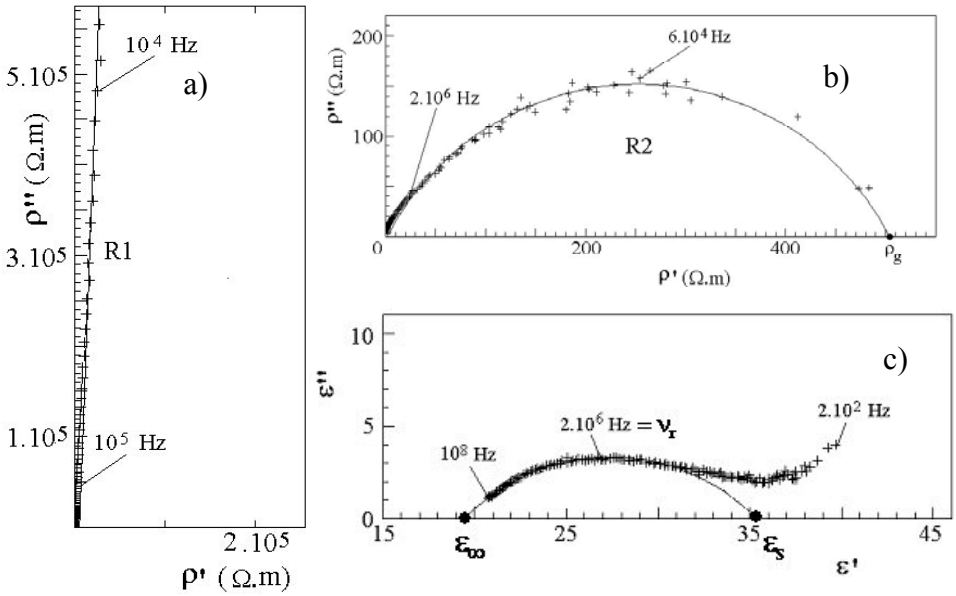


Figure III.20 : Etude de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a) représentation de la partie imaginaire ρ'' en fonction de la partie réelle ρ' de la résistivité complexe à 100°C ; (b) diagramme de résistivité soustrait de la contribution sur le domaine de fréquences R_1, (c) diagramme de Cole-Cole de la permittivité, à 100°C.

En soustrayant cette contribution extrinsèque (par simulation) à l'évolution de la résistivité, une seconde relaxation est observée sur le domaine de fréquences R_2 (2.10^6-10^4 Hz) (Figure III.20 b) correspondant à un phénomène intrinsèque volumique (intérieur du grain) car l'arc de cercle passe par l'origine. L'intersection de la partie basse fréquence de cet arc de cercle avec l'axe de la partie réelle de la résistivité (et aussi la partie haute fréquence du demi-cercle correspondant aux phénomènes de relaxation associés aux joints de grains) permet de déterminer la résistivité intrinsèque ρ_g du grain ou encore sa conductivité (l'inverse de la résistivité). A 100°C, la conductivité du grain ('dc-conductivity') est ainsi de 2.10^{-5} S. cm^{-1}, permettant de qualifier cette **hollandite de matériau peu conducteur** (paragraphe III.3 du chapitre II).

Nous avons effectué ces mesures à différentes températures comprises entre 100 et 170°C, la limite supérieure étant imposée par le dispositif expérimental disponible. A partir de ces mesures, l'évolution de la conductivité du grain en fonction de la température a pu être déterminée (Figure III.21 a).

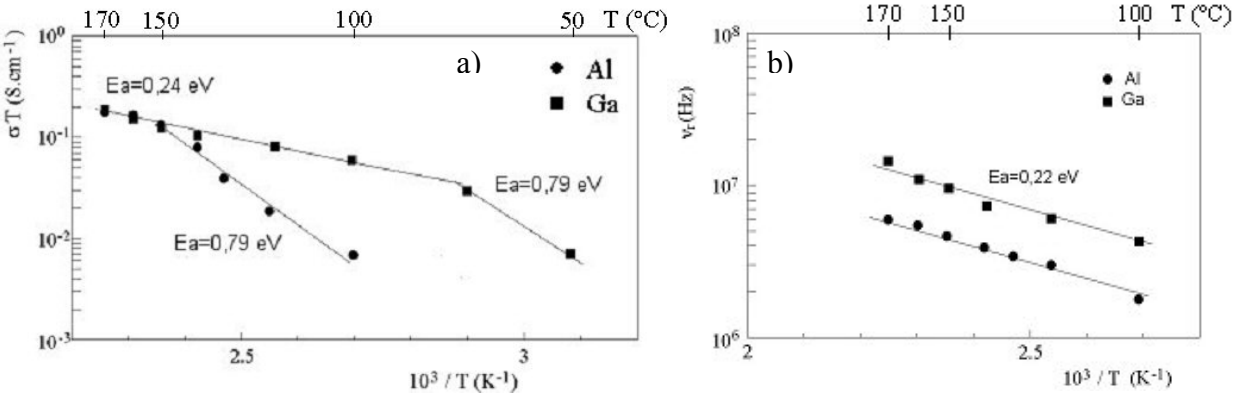


Figure III.21 : Evolution du produit σT de la conductivité du grain (σ) par la température T (a) et de la fréquence de saut ν_r en fonction de l'inverse de la température (hollandites $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$).

Cette évolution semble constituée de deux régimes, répondant à la loi d'Arrhenius explicitée par l'équation (III.1), avec $Ea_{\sigma 1} \approx 0,79$ eV de 100°C à 150°C et $Ea_{\sigma 2} \approx 0,24$ eV de 150 à 170°C.

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp(-\frac{Ea_{\sigma}}{kT}) \qquad \textbf{(III.1)}$$

Un tel changement de l'énergie d'activation avec la température a déjà été observé sur des K-hollandites [53]. Par ailleurs, si nous supposons que le régime 1 est valable jusqu'à température ambiante, la conductivité ionique de ce matériau est estimée, à partir de l'équation (III.1), à 4,4 10^{-8} S.cm^{-1} (T=25°C), c'est à dire complètement négligeable.

La représentation la mieux adaptée pour différencier les différentes relaxations diélectriques engendrées par les joints de grains ou par les polarisations dipolaires (saut d'ions d'un site à l'autre) est le diagramme de Cole-Cole représentant la partie imaginaire de la permittivité ε'' en fonction de sa partie réelle ε' (Figure III.20 c). De manière similaire à la résistivité, le début d'un arc de cercle est observé à basse fréquence, en raison des joints de grains. Les grains ont tendance à se polariser par accumulation de charges à leur surface et se comportent alors comme de gros dipôles. Un second demi-cercle aplati est observé à plus haute fréquence correspondant à une relaxation dans le volume du grain, caractérisant des *sauts de charges liées* [54]. Sont appelées charges liées des particules piégées dans un double puits de potentiel constitué de deux sites séparés par une barrière de potentiel entre lesquels elles peuvent osciller avec le champ électrique alternatif (Figure III.22). Par ailleurs, cet arc de cercle peut être simulé par la loi de Cole-Cole (équation (III.2)), avec τ le temps de

relaxation, ε_∞ la permittivité du réseau, ε_s la permittivité statique, avec notamment α, paramètre caractérisant l'écart à la loi de Debye, égal ici à 0,5.

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_S}{1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}} \quad \textbf{[55]} \qquad \textbf{(III.2)}$$

Cette valeur élevée de α indique, d'une part, l'existence d'une corrélation des mouvements de ces dipôles, c'est à dire l'existence d'interactions dipôle-dipôle importantes et d'autre part, une large distribution des temps de relaxation, suggérant ainsi une distribution des distances de sauts des ions Ba^{2+}. Cette dispersion a aussi été observée par Cheary pour des Ba-hollandites à l'aluminium ou au magnésium [56].

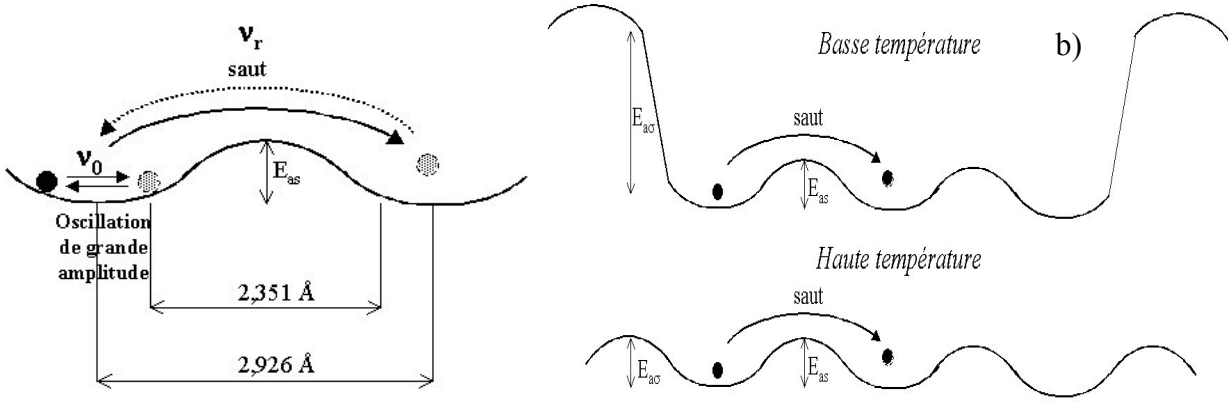


Figure III.22 : (a) Sauts des ions Ba^{2+} d'un site à l'autre dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. La distance 2,926 Å correspond à la distance moyenne de saut alors que la distance 2,351 Å correspond à des sauts entre les positions décentrées du baryum des sites voisins, les plus proches (voir l'affinement structural paragraphe I.1 du chapitre IV et la Figure II.9 du chapitre II). (b) Interprétation des deux régimes de conductivité en fonction de la température, selon le modèle de la conductivité sur des régions limitées.

La fréquence de saut $\nu_r = (2\pi\tau)^{-1}$, déterminée à partir du maximum du demi-cercle, est égale à 2.10^6 Hz à 100°C (Figure III.20 c) et suit une loi d'Arrhenius (équation (III.3)) avec la barrière de potentiel entre les deux états Ea_s=0,23±0,01 eV (Figure III.21 b) et ν_0 la fréquence d'oscillation du dipôle dans son puits de potentiel (Figure III.22).

$$\nu_r = \nu_0 \cdot \exp(-\frac{Ea_s}{kT}) \qquad \textbf{(III.3)}$$

ν_0 est estimée à $3.\ 10^9$ Hz, en accord avec la littérature [31, 56], suggérant des oscillations de grande amplitude car les vibrations du réseau sont caractérisées par des fréquences de l'ordre de 10^{12}-10^{13} Hz.

Par ailleurs, la valeur très similaire de l'énergie d'activation de la conductivité à haute température (0,24 eV) et celle de saut (0, 23 eV) indique qu'à ces températures (150-170°C) tous les porteurs de charge participent à la conductivité. Par conséquent, l'énergie d'activation à basse température est dominée par celle du nombre de porteurs de charge (activé thermiquement) qui serait de 0,55 eV.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'attribution de la relaxation volumique. Elle correspond à des sauts d'ions baryum d'un site prismatique à l'autre (Figure II.8. du chapitre II) de la structure hollandite le long des tunnels, les seuls porteurs de charge mobiles dans la structure étant les ions Ba^{2+}. Or, les ions baryum peuvent occuper des positions décentrées dans les sites prismatiques des tunnels conduisant à une réduction de la distance de saut possible de 2,9 Å (valeur du paramètre c) à 2,3 Å (Figure II.9 du chapitre II, Figure III.22a). Cela justifie alors la dispersion observée des temps de relaxation associée à ce phénomène. Par contre, cette différence de distance de saut, probablement trop faible, n'affecte pas l'énergie d'activation de sauts. Cette interprétation de la dispersion des temps de relaxation est en accord avec la faible valeur de la fréquence ν_0 qui suggère des oscillations de grande amplitude pouvant refléter les oscillations des ions Ba^{2+} entre la position centrale et les positions décentrées du même site (distance de 0,3 Å de part et d'autre, Figure III.22 a). Ce phénomène, soupçonné aussi par Cheary [56, 57], s'observerait à plus haute fréquence que la limite supérieure des fréquences auxquelles nous avons accès lors de nos expériences. C'est pourquoi nous ne pouvons pas l'observer directement mais uniquement via la faible valeur de ν_0. Par ailleurs, l'énergie d'activation élevée de la conductivité à basse température (0,79 eV) pourrait provenir de la difficulté de certains ions baryum à se mettre en mouvement dans les tunnels, le site voisin étant occupé (pas de lacunes à leur proximité).

Néanmoins cette interprétation des deux régimes de la conductivité est en désaccord avec de nombreux auteurs qui les associent à de la conductivité sur des régions limitées ou sur l'ensemble du matériau, selon la température [53, 58-60]. Ces domaines résulteraient de la présence d'impuretés, de dopants ou de défauts structuraux (modèles développés par Beyeler [61] ou Bernasconi [59], appelés 'moving box model'). Notamment Cheary [56] pense qu'il est probable que de tels défauts structuraux soient associés à l'ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels, étant donnée la structure le plus souvent incommensurable de la hollandite. En effet, pour des compositions telles que $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (taux de baryum x =1,16), la littérature prévoit une structure incommensurable qui est alors décrite comme résultant de domaines commensurables présentant des séquences Ba-lacune différentes, c'est à dire de teneur en baryum différente [8, 22, 42] (paragraphe I.2.2.3 du chapitre II). Des défauts structuraux sépareraient alors les différentes régions. Bien que cette description de l'ordonnancement des cations Ba^{2+} sera discutée dans le chapitre IV, nous pouvons considérer dès à présent une telle structure. Associés à des teneurs en baryum différentes, ces segments (d'une dizaine d'angstrœms) possèderaient alors des densités de porteurs de charge différentes, ce qui entraîne alors leur polarisation sous l'action d'une onde électromagnétique. Dans le cadre de cette hypothèse, la relaxation volumique décrirait alors la polarisation de ces régions avec une énergie d'activation de saut Ea_s correspondant également au saut d'un site de Ba à l'autre (Figure III.22b). L'énergie d'activation de la conductivité à basse température serait ainsi associée à la diffusion des porteurs de charge à travers ces domaines (Figure III.22 b). Par conséquent, lorsque la conductivité est étendue sur l'ensemble de l'échantillon, à haute

température, et non sur des régions limitées, la relaxation volumique ne devrait plus être observée. De plus, cela impliquerait une augmentation du désordre dans les canaux pour qu'il n'y ait plus de différence de charge entre les différents domaines du matériau. Or, d'après notre étude simultanée de l'évolution de cette relaxation volumique et de la conductivité du matériau en fonction de la température, à la différence de ces auteurs, nous pouvons affirmer que la relaxation volumique est toujours observable à haute température (Figure III.21 c). De plus, la transition ordre-désordre des cations Ba^{2+} au sein des tunnels (disparition de l'ordonnancement des cations Ba^{2+}-lacune à plus grande échelle que la maille élémentaire dans les tunnels) intervient à plus haute température (600-1000°C) [25, 34]. **Par conséquent, l'interprétation donnée dans la littérature [53, 58-60] associée à l'existence de domaines limités ne peut pas expliquer nos observations. Ainsi, la relaxation volumique résulte bien de sauts des ions Ba^{2+} d'un site à l'autre.**

- *Etude de la Ba-Ga-hollandite et comparaison avec la Ba-Al-hollandite*

Pour évaluer l'influence de la nature du cation trivalent sur la conductivité ionique, nous avons aussi étudié la céramique de composition $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, les ions Ga^{3+} possédant un rayon ionique plus important que ceux des ions Al^{3+} (Tableau III.5). La nature des phénomènes de relaxation observés sur cet échantillon sont similaires à ceux détectés sur la matériau $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Par ailleurs, l'évolution de la conductivité de cet échantillon en fonction de la température est aussi très similaire: elle est constituée de deux régimes de même énergie d'activation ($Ea_{\sigma 1} \approx 0,79$ eV, $Ea_{\sigma 2} \approx 0,24$ eV), seule la température de transition diffère (72°C au lieu de 150°C) (Figure III.21 a). Ainsi, la Ba-Ga-hollandite possède une conductivité plus importante que la Ba-Al-hollandite pour des températures inférieures à 150°C puis devient égale au-delà (Figure III.21 a, Tableau III.10).

Tableau III.10 : Différentes propriétés diélectriques observées pour les Ba-Al et Ba-Ga hollandites.

hollandite	σ(100°C)	σ(25°C)	$T_{transition\sigma}$	ε_∞	ν_0 (10^9 Hz)
Ba-Al	2.10^{-5} S. cm^{-1}	4,4 10^{-8} S.cm^{-1}	150°C	19	2,3 à 3,7
Ba-Ga	1,6.10^{-4} S. cm^{-1}	1,4 10^{-6} S.cm^{-1}	72°C	16	3,2 à 5,2

Néanmoins, sa conductivité reste faible par rapport à des conducteurs ioniques. Notons que cette valeur de conductivité est très proche de celle reportée pour une Ba-Fe-hollandite [29]. Par ailleurs, si nous supposons qu'il n'y pas d'autre transition de la conductivité entre 170 et 300°C, les hollandite à l'aluminium et au gallium sont alors équivalentes en terme de conductivité lors des premières années de stockage du césium radioactif (T~300°C). **Ainsi, augmenter les paramètres de maille en remplaçant les ions Al^{3+} par les ions Ga^{3+}, pour faciliter par la suite l'incorporation du césium dans ces matériaux ne semblent pas préjudiciables pour la conductivité ionique.**

De plus, l'étude de la permittivité de la Ba-Ga-hollandite révèle une énergie d'activation de saut et une fréquence d'oscillation ν_0 semblable, à l'incertitude de mesure près, à celle de la Ba-Al-hollandite (0,22 ±0,01 eV, Figure III.21 b, Tableau III.10), bien que

les distances de saut dans cet échantillon soient supérieures (paramètre c de Ba-Ga-hollandite supérieur au paramètre c de Ba-Al-hollandite (Figure III.15, Tableau A.III.3)). Cela suggère, encore une fois, que l'énergie d'activation Ea_s n'est pas très sensible aux distances de saut. Cela explique la valeur identique de l'énergie d'activation à haute température de la conductivité qui est alors équivalente à l'énergie d'activation de saut. Cette étude montre également que l'énergie d'activation des porteurs de charge est identique, l'énergie d'activation de la conductivité à basse température étant semblable. Cela résulte vraisemblablement que pour ces deux hollandites, la teneur en baryum est inchangée et donc par suite le nombre d'ions Ba^{2+} mobiles, à proximité de lacunes est relativement similaire. **Ainsi, la nature du cation Al^{3+} ou Ga^{3+} ne semble pas influer, de manière significative, sur les énergies d'activation de saut ou de conductivité.**

Par ailleurs, la comparaison de notre valeur d'énergie d'activation de saut (0,22 eV) avec la littérature est relativement limitée en raison de la disparité des valeurs obtenues. Elle est néanmoins inférieure à celle reportée pour des matériaux similaires (Tableau II.7 du chapitre II). De plus, nos observations contredisent les résultats de Cheary et al.[56], montrant que Ea_s diminue lorsque le rayon ionique du cation trivalent augmente. Malgré tout, une telle évolution était déjà contredite par les mesures de Réau et al. [62] sur des K-hollandites qui indiquent que Ea_s est plutôt corrélée à la covalence des liaisons entre les cations C et l'oxygène En effet, une augmentation de la covalence de ces liaisons conduirait à une diminution de la force des liaisons K-O favorisant ainsi la mobilité des ions K^+ dans les tunnels. Par conséquent, cette dernière interprétation semble plus adaptée à nos observations, la force des liaisons Al-O et Ga-O étant voisines [63].

La différence de température de transition T_m de la conductivité entre la Ba-Al-hollandite (150°C) et la Ba-Ga-hollandite (72°C, Tableau III.10) résulte vraisemblablement des différentes valeurs des paramètres de maille (Figure III.15, Tableau A.III.3). En effet, les cations Ga^{3+} conduisent à des tunnels de plus grande largeur, ce qui peut faciliter la mobilité des ions Ba^{2+}, ce qui se traduirait par une plus faible température de transition et une conductivité plus importante à basse température, en comparaison avec la Ba-Al-hollandite. La valeur T_m ne résulte pas, en tout cas, des interactions répulsives des cations Ba^{2+} entre les tunnels car elles sont plus importantes dans les Ba-Ga-hollandites, d'après notre étude précédente (paragraphe II.2.2, Figure III.16). Cela impliquerait que les ions Ba^{2+} seraient davantage piégés et donc moins mobiles pour la Ba-Ga-hollandite. De plus, notons que ces températures T_m ne correspondent pas à une transition de phase telle que la transition ordre-désordre. **Par conséquent, nous pensons que la différence de température de transition résulte vraisemblablement de la différence de taille des tunnels.**

Ainsi, les céramiques Ba-Al/Ga-hollandites apparaissent comme de très mauvais conducteurs ioniques, ce qui est une caractéristique primordiale pour envisager ces matériaux comme matrices de stockage du césium radioactif (mobilité réduite des cations

dans les tunnels). De plus, elles possèdent des conductivités ioniques similaires à haute température (T=150°C) malgré la différence de taille des tunnels de la structure. Cela indique que le choix de cations trivalents de rayon ionique élevé (tels que les ions Ga^{3+}) pour faciliter l'insertion du césium radioactif n'est pas préjudiciable vis à vis de la conductivité de tels matériaux. Néanmoins, la valeur des paramètres de mailles (et donc la taille des tunnels) ne semble pas le seul paramètre important, il faut aussi juger du caractère covalent des liaisons entre les cations trivalents et l'oxygène C-O car une forte covalence de ces liaisons favoriserait une forte conductivité dans les tunnels.

III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE MONOCRISTAUX DE HOLLANDITE

Des monocristaux de hollandite de composition générale $Ba_xCs_y(Al,Fe)_{2x+y}Ti_{8-2x-y}O_{16}$ ont été synthétisés afin de déterminer précisément la structure cristallographique de ces matériaux, en particulier l'ordonnancement des cations et des lacunes dans les tunnels (chapitre IV), et d'accéder à la nature exacte des défauts induits par les irradiations électroniques détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE, chapitre VI). Nous avons restreint ces synthèses à ce domaine de composition ($C=Al^{3+}$, Fe^{3+}) car d'une part, les irradiations ont été principalement effectuées sur les Ba-Al-hollandites et d'autre part, car la céramique $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ constitue la composition référence du CEA.

III.1. Etat de l'art de la synthèse de monocristaux de hollandite

L'étude de la littérature nous montre que de nombreux monocristaux de hollandite ont été synthétisés par synthèse directe ou par flux pour des études de conductivité ionique. Néanmoins, ces cristaux sont de composition différente de celles qui nous intéressent dans le cadre de cette étude. En effet, ce sont le plus souvent des cristaux de K-hollandite de composition $K_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ (C=Al, Ga, Mg).

La méthode de synthèse directe (ou de refroidissement lent) repose sur la fusion des oxydes constitutifs de la hollandite suivie d'un refroidissement lent favorisant la croissance des cristaux de hollandite. Le plus souvent, les oxydes et les carbonates, préalablement calcinés à 1000°C, sont placés dans un tube de platine scellé pour éviter la volatilisation de certains éléments lors du traitement thermique. Le mélange est alors porté à 1500°C pendant quelques heures et refroidi à 10°C/h jusqu'à 1100°C puis plus rapidement [36, 64]. Ces expériences conduisent à un mélange de céramiques et de fines aiguilles de hollandite de dimensions maximales 0,2x0,2x1 mm^3. Par conséquent, cette méthode ne permet pas d'obtenir des monocristaux de grande taille ni en grande quantité. Les cristaux qui ont été synthétisés de cette façon sont par exemple de compositions $K_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Ga^{3+}, Mg^{2+} [36, 64]), $Ba_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Ga^{3+}$, Mg^{2+}, Ti^{3+} [36, 64]) ou $Cs_{1,33}C_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Ti^{3+}$, Mg^{2+} [36]).

Une seule expérience par fusion de zone est reportée dans la littérature et concerne la composition $Ba_{1,18}Al_{2,36}Ti_{5,64}O_{16}$ [65]. Un cristal centimétrique aurait été obtenu. Cette méthode sera discutée par la suite ainsi que les résultats car il s'agit ici d'une Ba-Al-hollandite de composition intéressante pour notre étude.

La méthode par flux dont le principe est présenté ultérieurement, est la plus répandue. Différents types de solvant ont été étudiés : $(K_2O)_{0,4}(KF)_{0,1}(B_2O_3)_{0,5}$ [36], K_2O-V_2O_5-SiO_2

[66], $(A_2MoO_4)_1(MoO_3)_{0,5}$ (A=K [67], ^{25}Cs [68]), A_2O-MoO_3 (A=K, Rb) [64, 69, 70], $BaCO_3$-WO_3-Na_2CO_3 [64]. Lors de ces synthèses, les oxydes TiO_2 et C_2O_3 sont ajoutés au flux qui apporte les alcalins nécessaires à la formation de la hollandite, en proportion (10-20)/(90-80)% molaire. L'ensemble est porté à 1300-1450°C pendant 2 à 20h et refroidi à un vitesse comprise entre 3 et 10°C/h. Les cristaux obtenus sont de plus grande taille que ceux obtenus par refroidissement lent, 0,5x0,5x5 mm^3, et concernent des compositions du type $(K,Rb)_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ (C=Al^{3+} [36, 64, 67, 69], Ga^{3+} [36, 64, 69], Fe^{3+} [36, 66], Mg^{2+} [36, 64, 67, 69]), $Ba_xGa_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$ [64], $(K,Ba)_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ (C=Al^{3+}, Mg^{2+}) [69], $^{25}Cs_{1,2}Mg_{0,6}Ti_{7,4}O_{16}$ [68].

Par conséquent, de nombreux monocristaux de K-hollandites ont été synthétisés en comparaison des Ba-hollandites. Aucun d'eux, à l'exception de celui synthétisé par fusion de zone, ne possède une formulation similaire aux nôtres. Néanmoins, par extension, les méthodes par flux ou par fusion de zone semblent les plus adaptées pour obtenir des monocristaux de taille suffisante pour nos études RPE. Pour la diffraction sur monocristal, la taille minimale des monocristaux étant de quelques centaines de micromètres, ces 3 méthodes peuvent convenir.

III.2. Hollandites à fusion congruente ou non

Le choix de la méthode de cristallogénèse de nos hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, ne repose pas uniquement sur la taille des cristaux obtenus. En effet, le refroidissement lent ou la fusion de zone ne conviennent pas à tous les matériaux et notamment pas aux composés à fusion non congruente ou à ceux dont l'un des constituants peut se volatiliser à la fusion, comme le césium. Par conséquent, les monocristaux de (Ba,Cs)-hollandites ne peuvent pas être obtenus par ces méthodes sauf si la méthode de refroidissement lent est effectuée en ampoule scellée, comme cela est reportée dans la référence [36]. D'autre part, le caractère congruent ou non de la fusion de nos hollandites a été déterminé par ATD (Tableau III.8, Figure III.23). Les thermogrammes obtenus pour la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ montrent, certes principalement les pics associés à la fusion et à la cristallisation de cette hollandite mais aussi des pics de cristallisation secondaires lors du premier cycle de descente en température depuis l'état fondu (1230 et 1360 °C, approximativement, Figure III.23a). Ces derniers révèlent une certaine décomposition du matériau (cristallisation non congruente) et non des phénomènes de transition de phases telles que la transition structurale monoclinique-quadratique (qui n'a lieu que pour des hollandites de structure monoclinique à température ambiante, ce qui n'est pas le cas ici) ou la transition ordre-désordre concernant les cations et les lacunes (qui intervient à des températures inférieures à 1000°C [12, 34]). Pour attribuer ces pics secondaires, un traitement thermique similaire au premier cycle de l'ATD a été effectué, sur une plus grande quantité de produit, dans un four classique. Le mélange ainsi obtenu est

[25] Synthèse à partir de la hollandite préalablement formée en creuset de platine scellé.

constitué à l'échelle de la diffraction X de hollandite mais aussi de Al_2TiO_5 et de $Ba_2Ti_9O_{20}$ (Figure III.24). La céramique hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est donc un composé à fusion non congruente. La littérature reporte une fusion congruente [9, 65] ou non [14] pour ce type de hollandites, selon les auteurs, rendant cette caractérisation d'autant plus nécessaire. Par contre, comme le révèle le thermogramme de la Figure III.23 b présentant uniquement un pic de fusion et de cristallisation, la hollandite de composition $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ est un composé à fusion congruente. Le caractère congruent ou non de la fusion de la composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ ne peut pas être déterminé par cette méthode car le césium se volatilisant lors de la montée en température, la descente en température ne caractérise plus cette composition.

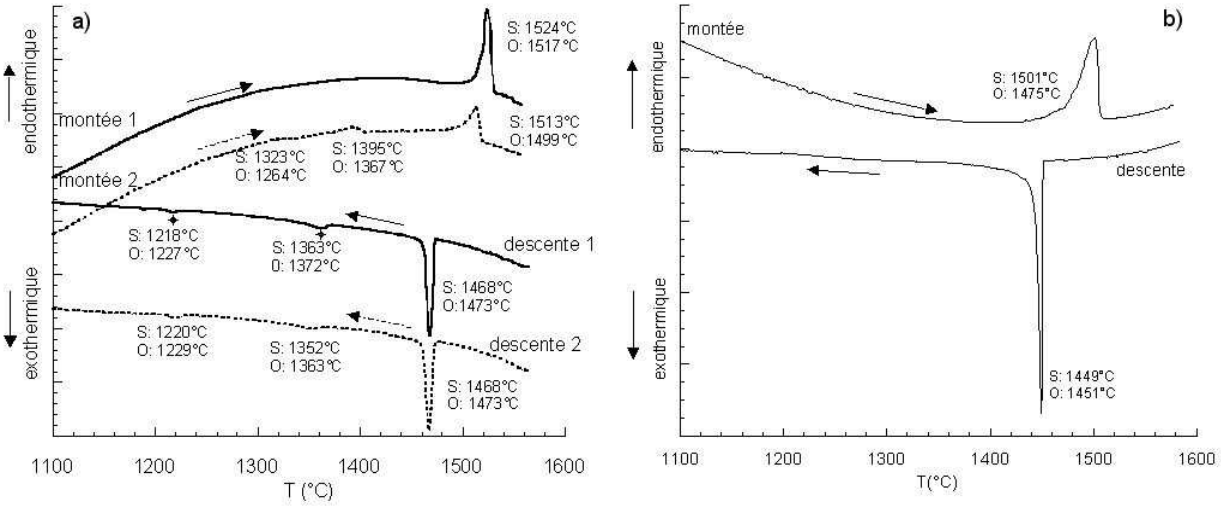


Figure III.23 : ATD des céramiques monophasées de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a) et $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (b) de granulométrie comprise entre 80 et 125 µm dans un creuset en platine avec une vitesse de chauffe de 10°C min^{-1} et un palier pendant 10 min à 1560°C. (m=150 mg). Les symboles S et O sur la figure définissent le sommet et l'onset des pics, respectivement. Dans la figure (a), deux cycles montée-descente sont présentés.

Ainsi, les méthodes par fusion de zone ou par refroidissement lent ne semblent pas très adaptées à la cristallogenèse de $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ou de $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ mais pourraient convenir à celle de $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$.

III.3. Obtention par fusion

Bien que les méthodes de cristallogenèse par fusion ne nous semblent pas convenir à la synthèse de monocristaux de hollandites, constituant le plus souvent des composés à fusion non congruente ou avec un élément volatil, quelques essais par fusion de zone et refroidissement lent ont été réalisés car d'après la littérature ils pourraient conduire, dans certains cas, à des monocristaux de hollandite de qualité relativement bonne.

III.3.1. La fusion de zone

Etant donné que Kudoh et al. [65] indique la possibilité de préparer des monocristaux centimétriques de composition $Ba_{1,18}Al_{2,36}Ti_{5,64}O_{16}$ par fusion de zone [65], nous avons tenté de reproduire cette expérience. Ainsi, à partir de deux barreaux frittés à 1320°C pendant 96h de cette composition et obtenus monophasés (Figure III.24), un tirage sous oxygène (0,8 l. min^{-1}) a été effectué à une vitesse de 1 mm. h^{-1}. Le matériau obtenu est polycritallin de couleur différente selon les zones variant du blanc-jaune au gris bleuté (figure ci-dessus). A l'intérieur de cette céramique se distinguent des cristaux de petite taille blancs, gris métallique ou bleu-verts. Difficilement séparables, seules les zones de couleur différente du matériau ont été caractérisées par diffraction X. Elles sont toutes deux constituées de hollandite, Al_2TiO_5 et TiO_2 sous la forme rutile, la zone jaune présentant en supplément des traces de $BaTi_4O_9$ (Figure III.24). Par conséquent, les différences de couleur résultent probablement d'une réduction plus ou moins partielle des ions Ti^{4+} malgré l'atmosphère oxydante lors de l'élaboration du matériau.

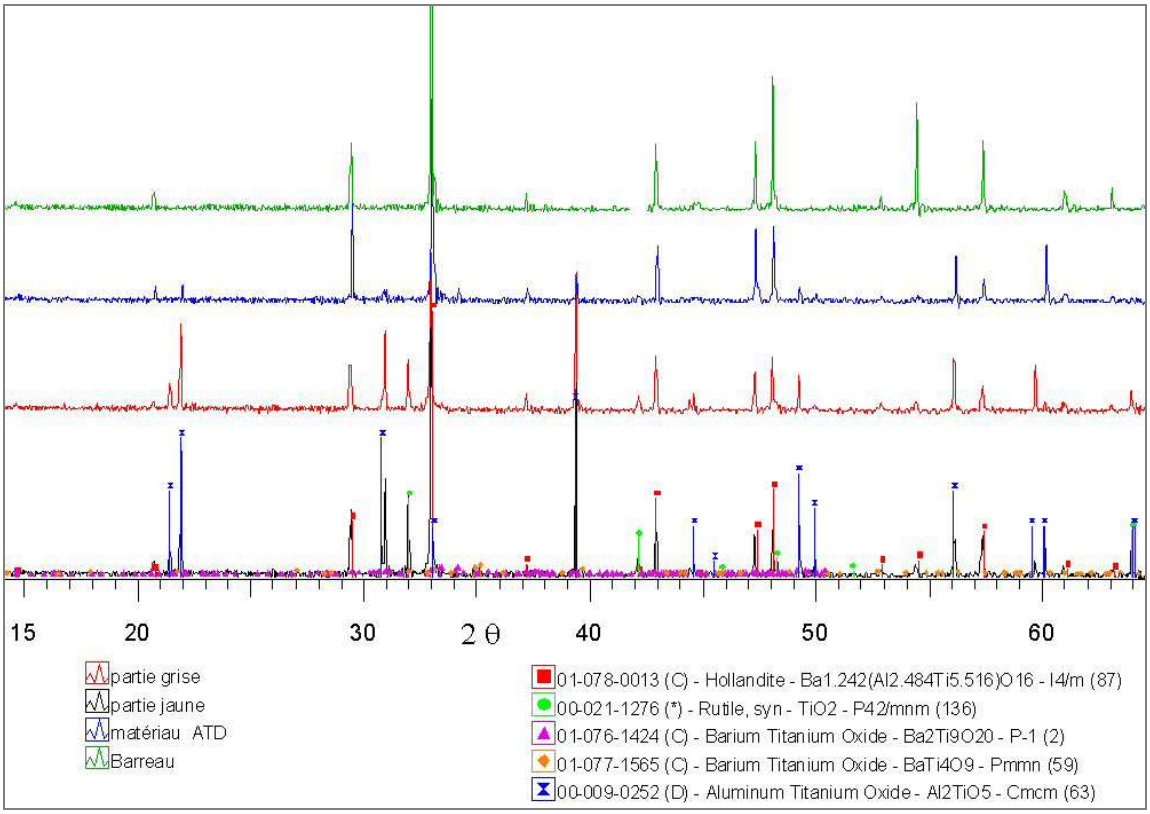


Figure III.24 : Diagrammes DRX des matériaux synthétisés par fusion de zone à partir du barreau de composition $Ba_{1,18}Al_{2,36}Ti_{5,64}O_{16}$. Comparaison avec le matériau résultant de la simulation de l'essai ATD de la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.($\lambda_{K\alpha Co}$).

Le caractère polycristallin de ce matériau confirme le caractère non-congruent de la fusion des Ba-Al-hollandites que nous avons déterminé par ATD (Figure III.24). Par conséquent, que ce soit sur le caractère congruent de la fusion de ces hollandites ou sur la possibilité d'obtenir des monocristaux par fusion de zone, nos résultats sont en désaccord avec ceux de Kudoh et al. [65], sur lesquels nous émettons donc des réserves.

III.3.2. Le refroidissement lent

Cette méthode de cristallogenèse a été choisie pour synthétiser les monocristaux de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ car le caractère congruent ou non de cette formulation n'a pas pu être déterminé et car c'est la principale méthode reportée pour la synthèse des (Ba,Cs)-hollandites [36][26].

Lors de cette synthèse, la céramique hollandite (élaborée préalablement par voie alcoxyde) de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ est placée dans un tube de platine scellé avant de subir le traitement thermique indiqué sur la Figure III.27 a. A la sortie du four, nous avons observé des cristaux sous forme d'aiguilles à l'extérieur de l'ampoule dans laquelle restait peu de matériau, composé de céramiques et d'aiguilles marron-noires. Par conséquent, l'ampoule a du être mal scellée ou n'a pas résistée à la pression induite par la volatilisation du césium. Néanmoins, les cristaux obtenus sont de structure hollandite (Figure A.III.9) et possèdent des compositions similaires de moyenne $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{1,40}Fe_{0,74}Ti_{5,82}O_{16}$ (analyse microsonde) si nous supposons que le degré d'oxydation des ions fer est +3[27]. Par conséquent, cette méthode semble prometteuse pour synthétiser des (Ba,Cs)-holllandites si nous parvenons à empêcher les fuites du tube. Un second essai a alors été effectué en abaissant la température maximale à 1500°C pour limiter la surpression et en étendant le domaine en température de la descente lente (3°C/h), étant donné que la température de cristallisation de la hollandite sous cette pression n'est pas connue. Cette fois-ci, l'ensemble du matériau est resté à l'intérieur du tube à l'exception de quelques aiguilles, suggérant que la fonte doit tout de même diffuser à travers les joints de grain du platine sous la pression, le tube ne présentant pas de fissures. A l'intérieur du tube, est observé un matériau très compact de couleur gris-noir constitué de cristaux gris-noirs et d'aiguilles jaunes. Ces dernières semblent constituées de $CsAlTiO_4$ et de Ti_3O_5 alors que les cristaux noirs correspondent à la hollandite (Figure A.III.9). La composition moyenne des monocristaux de hollandite est

[26] Un essai rapide d'élaboration de monocristaux de composition $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,68}O_{16}$ par refroidissement lent a aussi été effectué. La céramique correspondante est portée à 1550°C pendant 4h puis refroidie à 5°C.h^{-1} jusqu'à 1400°C puis plus rapidement. Le matériau obtenu est constitué de très fines aiguilles blanches de hollandite, entourées de phases grises constituées de $Ba_4Ti_{13}O_{30,}$ $Ba_2Ti_9O_{20}$ et de hollandite. La séparation des cristaux de hollandite, de très faible taille, est relativement difficile.

[27] Si le degré d'oxydation des ions Fe est mixte, la composition moyenne des cristaux de l'ampoule 1 (3 cristaux) deviendrait $Cs_{0,1}Ba_{1,12}Al_{1,41}Fe^{2+}_{0,19}Fe^{3+}_{0,55}Ti_{5,85}O_{16}$ et celle de ceux de l'ampoule 2 $Cs_{0,1}Ba_{1,09}Al_{1,45}Fe^{2+}_{0,11}Fe^{3+}_{0,62}Ti_{5,82}O_{16}$.

$Cs_{0,1}Ba_{1,08}Al_{1,45}Fe^{3+}_{0,72}Ti_{5,81}O_{16}$, montrant que la majorité du césium est concentrée dans la phase $CsAlTiO_4$ si le système est relativement hermétique. Par ailleurs, les cristaux ne possèdent pas tous la même composition en particulier au niveau du taux de césium et du rapport Fe/Al.

Par conséquent, cette méthode ne convient pas à la synthèse de tels monocristaux car reposant sur la fusion, elle a tendance à former la phase $CsAlTiO_4$ concentrant la majorité du césium, comme pour la synthèse de céramiques par fusion [16]. Néanmoins, elle pourrait être appliquée à des (Ba,Cs)-hollandites ne contenant pas d'ions Al^{3+} (ni d'ions Ga^{3+} formant aussi des phases similaires), le césium semblant retenu grâce à l'utilisation d'une ampoule scellée. Cependant, il faudrait aussi rechercher un autre matériau que le platine pour le tube pour éviter la diffusion de la fonte à travers les joints de grain. Faute de temps, nous n'avons pas davantage approfondi cette méthode. Nous avons préféré privilégier celle du flux.

III.4. Synthèse par flux

La seule méthode appropriée à la croissance de nos matériaux à fusion non congruente ou contenant du césium semble la méthode par flux.

III.4.1. Principe de la méthode du flux

Elle consiste à dissoudre le matériau à élaborer ('soluté') dans un 'solvant' approprié. Grâce à la formation d'un eutectique entre ces deux composés, des cristaux peuvent être obtenus par des traitements thermiques du mélange en dessous de leur point de fusion. La nucléation et la croissance des monocristaux du 'soluté' sont assurées par l'évaporation du solvant (cas de solvant à forte tension de vapeur) ou par refroidissement lent. Cette dernière méthode consiste à descendre la température de manière contrôlée à travers la courbe du liquidus du côté 'soluté solide et solvant liquide' du diagramme de phase soluté/solvant. La réussite de cette méthode repose sur le choix du solvant qui doit répondre à de nombreux critères :

- Un *grand pouvoir dissolvant* pour permettre la dissolution d'une quantité non négligeable de soluté et ainsi éviter la présence de particules non dissoutes favorisant une forte germination (nombreux sites de germination hétérogène) conduisant à des cristaux de petite taille.
- Une *inertie chimique* vis à vis du soluté pour éviter une contamination des monocristaux par la formation d'une solution solide. C'est pourquoi sont généralement choisis des flux constitués d'éléments de rayons ioniques très différents de ceux du soluté ou au contraire d'ions communs avec le composé recherché.
- Une *faible viscosité* pour faciliter la diffusion de la matière vers les cristaux en cours de formation afin de favoriser la croissance des cristaux.

- Un *faible point de fusion* pour abaisser la température de formation des cristaux ainsi qu'une faible tension de vapeur pour la méthode du refroidissement lent afin d'éviter l'évaporation du solvant et ainsi conserver la composition du mélange et donc ses propriétés de cristallisation.
- Une *forte solubilité* dans un solvant usuel pour la récupération des cristaux élaborés.

Une fois la composition du solvant choisie, restent encore de nombreux paramètres à déterminer :

- La proportion du flux par rapport au soluté
- La température maximale du palier de traitement thermique (fusion du mélange) et sa durée pour permettre une bonne dissolution de tous les constituants.
- La vitesse de refroidissement résultant d'un compromis entre une rampe faible favorisant la croissance des cristaux et la possibilité d'évaporation du solvant.

Ainsi, les paramètres gouvernant la méthode du flux sont multiples, la rendant relativement empirique.

III.4.2. Détermination des conditions de synthèse de cristaux de hollandite

III.4.2.1. Choix de la nature du flux

Parmi les différentes familles de flux reportées dans la littérature pour la synthèse des monocristaux de K-hollandites (B_2O_3, V_2O_5-SiO_2, MoO_3, WO_3), nous nous sommes principalement inspirés du flux K_2O-KF-B_2O_3 pour plusieurs raisons. La première est que, ces monocristaux étant en partie dédiés à des études RPE, il est nécessaire d'éviter toute pollution par des espèces paramagnétiques telles que V^{4+}, Mo^{5+}, W^{3+}. De plus, le molybdène et le vanadium sont susceptibles d'être incorporés dans la hollandite, modifiant alors les composés que nous voulons caractériser. Enfin, le césium forme aussi facilement des phases secondaires avec Mo et Si.

Par ailleurs, ne souhaitant pas une éventuelle substitution des cations Ba^{2+} ou Cs^{+} par d'autres cations monovalents ou divalents (K^{+}, Na^{+}, Rb^{+}), un flux de type BaO-B_2O_3 est préférable. B_2O_3 favorise la solubilisation du soluté mais possède une forte viscosité gênant la croissance des cristaux, qui peut être abaissée par l'ajout d'ions alcalino-terreux tels que Ba^{2+} (agents fluidifiants). Nous avons opté pour BaF_2-B_2O_3 au lieu de BaO-B_2O_3, souvent utilisé, pour diminuer davantage la viscosité globale du flux (présence de fluor) et ainsi favoriser la croissance des cristaux.

Deux compositions de flux BaF_2-B_2O_3 ont été utilisées (Figure III.25), la première (A) de composition 53% mol de B_2O_3 correspondant à l'eutectique dont la température de fusion est 860°C, et la seconde moins riche en B_2O_3 (B : 33,33% mol.) fondant à 1000°C

approximativement. Ces compositions sont choisies pour que le flux ait une température de fusion basse.

Un second type de flux correspondant à $BaCl_2$ a été étudié. Néanmoins, étant donné son point d'ébullition (1560°C) proche du point de fusion de Ba-Al hollandite (Tableau III.8), cet essai a engendré une forte évaporation du flux conduisant à des aiguilles jaune-blanches de petite taille de $Ba_4Ti_{10}Al_2O_{27}$ et de hollandite. Nous n'avons donc pas retenu ce flux.

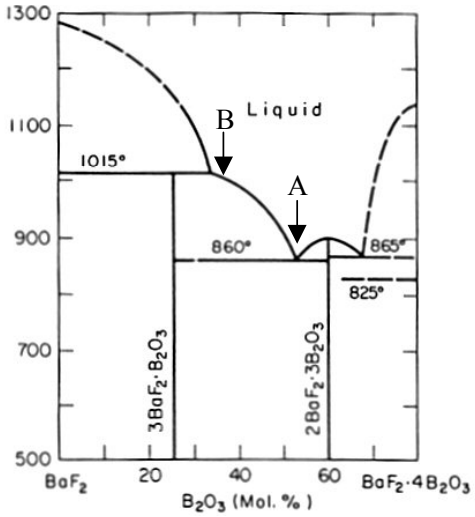


Figure III.25 : Diagramme de phases BaF_2-B_2O_3 [71]. Les lettes A et B indiquent la composition des deux flux testés.

III.4.2.2. Conditions de cristallogenèse de hollandite avec le flux BaF_2-B_2O_3

La recherche des conditions de synthèse de monocristaux de hollandite par flux BaF_2-B_2O_3 a été effectuée pour la composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Le montage expérimental utilisé est décrit Figure III.26.

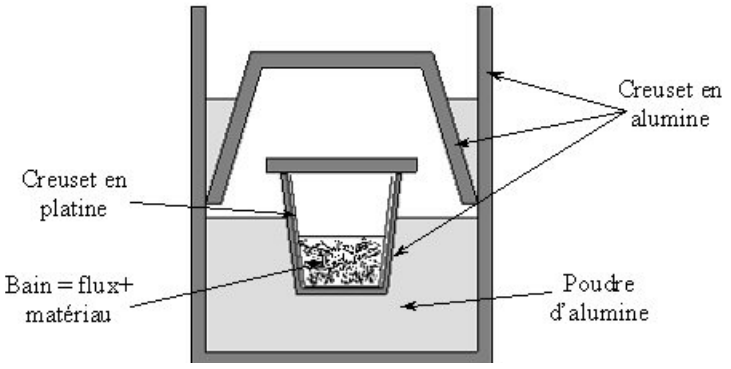


Figure III.26 : Schéma du montage de la synthèse des cristaux par la méthode de flux

Différents essais ont été effectués, en choisissant le 'soluté' sous la forme de céramique hollandite élaborée préalablement ou sous forme d'un mélange des matières premières (sans conséquence sur les résultats obtenus par la suite). A la différence de la littérature, le baryum de la hollandite est ainsi introduit comme soluté et non comme solvant.

En effet, nous introduisons les oxydes et le carbonate de baryum en quantité stœchiométrique pour synthétiser la hollandite sans considérer la composition du flux tandis que dans la littérature seuls les oxydes sont considérés comme 'soluté', les ions alcalins (K^+) utiles à synthétiser la hollandite provenant du flux.

Avant de procéder à des essais réels, une étude ATD a été menée pour différents mélanges 'flux+soluté' différant par la composition du flux ou par la proportion flux/soluté (Tableau III.11), afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation du flux et du soluté. Cependant, des problèmes techniques dus à la faible viscosité du mélange sont apparus, ne permettant pas alors de caractériser les phénomènes thermiques de manière fiable. Néanmoins, ces essais nous ont permis de déterminer les compositions permettant d'obtenir des cristaux de hollandite. La composition B du flux, la plus riche en BaF_2, semble ainsi plus appropriée que la composition A (mélange trop visqueux), pour des proportions flux/hollandite (F/H) de 70/30 ou 40/60% massique.

Afin d'obtenir des cristaux de hollandite, différents essais de synthèse par flux ont été réalisés (essais 1 à 4, Tableau III.11). La première synthèse (essai 1) a été effectuée avec le flux B en proportion F/H=70/30, ce rapport favorisant une bonne solubilisation du soluté diminuant ainsi les risques d'une germination trop importante au cours du refroidissement. Le traitement thermique que nous avons effectué est présenté sur la Figure III.27 b (valable pour tous les essais). La température maximale (1400°C) est choisie relativement élevée et le domaine de température (1400-900°C) du refroidissement lent (12°C/h) étendue pour une synthèse par flux, afin de s'assurer de la dissolution et de la cristallisation de la hollandite, respectivement.

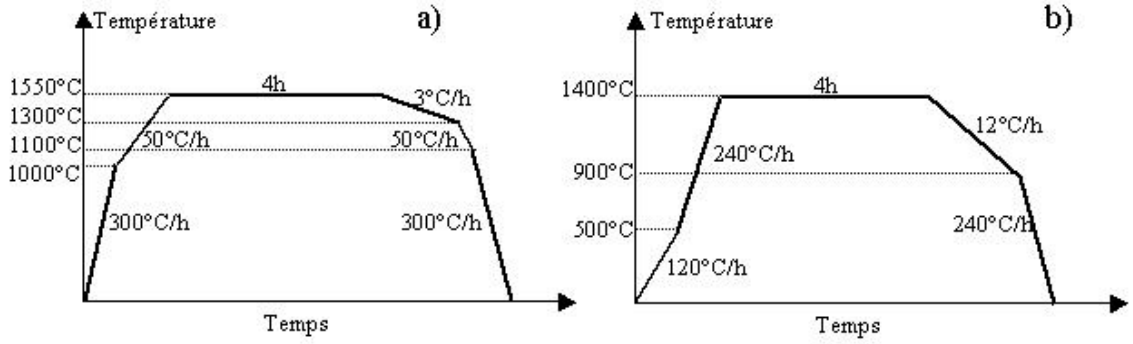


Figure III.27 : Profils de température des essais de cristallogenèse par synthèse directe (a) et par flux (b).

L'essai 1 (4-5 g de mélange) a conduit à la formation de gros cristaux noirs de $BaTiO_3$ dispersés dans une phase vitreuse (Figure III.28a)[28]. La formation de ce titanate de baryum présentant un rapport Ba/Ti =1, plus important que la hollandite (Ba/Ti=0,2), provient vraisemblablement de la composition du flux très riche en baryum. Par conséquent, l'obtention de cristaux de hollandite pourrait être favorisée par un flux plus riche en B_2O_3 (composition A, Figure III.25, essai 2) ou par une proportion F/H plus faible (essai 3).

[28] A la différence de l'ATD pour lequel des cristaux de hollandite était obtenue.

Néanmoins, le matériau obtenu en utilisant le flux 2 est constitué de beaux cristaux jaunes de $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ (Ba/Ti=0,3) et de $BaTi_2O_5$ entourés d'une phase vitreuse et de poudre blanche[29] de $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ (Figure III.28 b, Tableau III.11). Par conséquent, cette composition de flux semble encore trop riche en Ba. De plus, les phases secondaires sont toujours des titanates de baryum, ce qui suggère vraisemblablement que les ions aluminium restent dans la phase vitreuse dissoute lors de l'extraction des cristaux, ne facilitant pas la formation de hollandite.

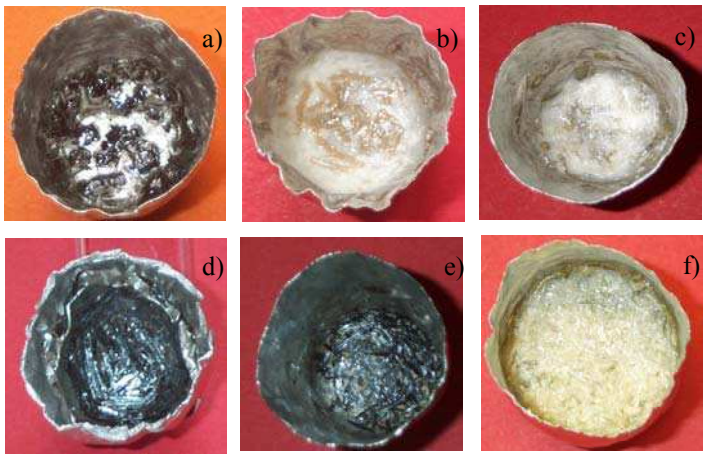


Figure III.28 : Photos des mélanges obtenus par synthèse par flux, pour la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ à partir du flux 1 (a), flux 2 (b), flux 4 (c), flux à grande échelle[30] (f), pour $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (d) et pour $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ à partir du flux 4 (e)

Par contre, l'essai 3 reposant sur une proportion F/H plus faible a généré des cristaux rectangulaires jaunes de hollandite dispersés au sein d'un ensemble de phases cristallisées (Tableau III.11). Par conséquent, augmenter la proportion de hollandite permet de privilégier sa formation vis à vis d'autres phases cristallines (augmentation de la force motrice de cristallisation lors du refroidissement). Néanmoins, l'extraction des cristaux par dissolution étant particulièrement difficile pour cet essai, nous avons réalisé un dernier essai (essai 4) avec le même rapport F/H et la composition A du flux enrichie en B_2O_3, ce qui devrait faciliter l'extraction. Ainsi, des cristaux jaune-verts de hollandite ont été obtenus en présence de cristaux de $BaTi_4O_9$ (Figure III.28 c, Tableau III.11). L'extraction de cristaux de hollandite étant alors plus facile, ces conditions de synthèse ont donc été retenues. Les cristaux de

[29]Ces caractérisations ont lieu après extraction des cristaux. Par conséquent, les phases hydrosolubles en milieu acide ne sont pas déterminées.

[30] Ce mélange résulte d'une synthèse 'à grande échelle', relativement similaire à l'essai 4, (80g de mélange flux/soluté au lieu de 5g précédemment) effectuée dans le but d'obtenir des cristaux de hollandite de plus grande taille. En effet, un volume plus important de flux conduit à une augmentation du rapport volume/surface diminuant ainsi les effets de surface du creuset (sites de germination hétérogène). La durée du palier est augmentée de 4 à 15h pour permettre une bonne dissolution de la hollandite par le flux et la vitesse de refroidissement est diminuée de 12 à 3°C/h afin de favoriser la croissance des cristaux. Les cristaux jaune-verts de hollandite obtenus (composition moyenne $^{E}Ba_{1,23}Al_{2,04}Ti_{5,85}O_{16}$) sont en effet plus gros et possèdent de belles faces naturelles (Figure III.28 f). Leur morphologie est similaire à celle des cristaux $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ présentée par la suite (Figure III.29). Ces monocristaux seront utilisés en RPE.

hollandite obtenus en utilisant le flux 4 possèdent une structure quadratique dont les paramètres de maille sont indiqués dans le Tableau III.12. En comparant ces derniers avec ceux des céramiques de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ préparées par voie oxyde (Figure III.15, Tableau A.III.3), nous pouvons en déduire que la composition de nos cristaux est proche de $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, le paramètre a étant très sensible au taux de baryum de la hollandite [3].

Tableau III.11 : Recherche de la composition et de la proportion du flux BaF_2-B_2O_3 adéquates pour l'obtention de monocristaux de hollandite de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Les autres phases cristallines observées après dissolution du flux sont également indiquées.

flux	BaF_2/B_2O_3 (% mol)	Flux/hollandite (% poids)	Cristaux	Autres phases cristallines observées	Extraction[31]
1	B: 66,7/33,3	70/30	$BaTiO_3$	-	++
2	A : 47/53	70/30	$Ba_4Ti_{13}O_{30}$	$BaTi_2O_5$	+
3	B : 66,7/33,3	60/40	Hollandite	$Ba_4Al_2Ti_{10}O_{27}$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$	--
4	A: 47/53	60/40	Hollandite	$BaTi_4O_9$	-

Ainsi l'utilisation d'un flux de composition $(BaF_2)_{0,47}(B_2O_3)_{0,53}$ (flux A, Figure III.25) introduit à 40% massiques du mélange flux-hollandite, conduit à l'obtention de monocristaux de hollandite de composition proche de la composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

III.4.2.3. Application de ce mode opératoire à d'autres compositions

En utilisant les mêmes conditions expérimentales que pour l'essai 4 (Tableau III.11, Figure III.27b) nous avons tenté de synthétiser des monocristaux de composition $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$.

Pour la première composition, de beaux cristaux marron-noirs de hollandite ont été obtenus (Figure III.28d) dont les paramètres de maille (Tableau III.12) sont plus importants que ceux de la céramique $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (Figure III.15, Tableau A.III.3). Cela suggère un rapport Fe/Al des cristaux plus important que celui attendu. Cela a été confirmé par analyse microsonde (Tableau III.12) révélant par ailleurs des rapports Fe/Al assez différents selon les monocristaux analysés avec néanmoins toujours un taux de Fe plus important que celui de Al. Cela montre que le fer possède un fort coefficient de partage hollandite/flux au sein du mélange en cours de cristallisation, à l'opposé de l'aluminium (ce qui a déjà été suggéré par l'existence des nombreux titanates de baryum lors des synthèses précédentes, Tableau III.11). D'autre part, le coefficient de partage élevé du fer n'est pas très surprenant car des flux de nature semblables sont utilisés pour synthétiser des monocristaux de ferrites [72].

[31]Les extractions ont été effectuées à chaud dans de l'eau plus ou moins concentrée en HCl (+ : facile, - : difficile).

Tableau III.12 : Caractéristiques des cristaux de hollandite obtenus en utilisant le flux 4 (5 g de flux) (Tableau III.11). La nature des autres phases cristallines obtenues est aussi indiquée. La composition réelle des cristaux a été déterminée par microsonde.

composition nominale	composition réelle	a (Å)	c (Å)	V(Å^3)	Autres phases
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	-[32]	9,968	2,922	290,4	[33]$BaTi_4O_9$
$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	$Ba_{1,29}Al_{0,98}Fe_{1,30}Ti_{5,64}O_{16}$	10,036	2,954	297,6	$Ba_4Fe_2Ti_{10}O_{27}$
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	$Cs_{0,002}Ba_{1,26}Al_{0,95}Fe_{1,29}Ti_{5,69}O_{16}$	10,041	2,951	297,5	$BaTi_4O_9$

Les cristaux de hollandite ferrifère obtenus sont en forme d'aiguilles et sont de plus grande taille (Figure III.29a) que ceux de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (essai 4), montrant que le fer est un agent favorable à la croissance des cristaux. Leurs faces naturelles ont ainsi pu être indexées par diffraction X[34]. Comme l'indique la Figure III.29 b, les cristaux sont sous forme d'aiguilles allongées selon l'axe c de la structure quadratique avec des faces (110) et (100), ces dernières étant moins développées. Les angles entre les différentes faces sont bien de 45° ou de 90°, d'après les mesures goniomètriques.

a)

b)

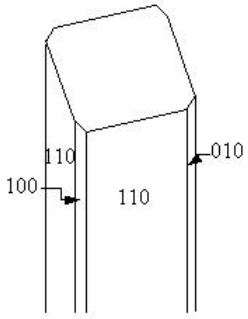


Figure III.29 : Photos des cristaux de hollandite ferrifère obtenus par le flux 4 (a) dont la morphologie est schématisée en (b).

Pour l'élaboration de monocristaux de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, la température maximale a tout d'abord été abaissée de 1400°C à 1200°C dans le but de réduire les risques de volatilisation de césium. Mais le mélange obtenu est constitué majoritairement de matériau non fondu avec quelques petites aiguilles marron-noires de hollandite. Par conséquent, nous avons effectué un essai à 1400°C engendrant de longues aiguilles noires de hollandite (Figure III.28 e, Tableau III.12). Les paramètres de maille, en particulier c, sont plus grands que ceux de la céramique correspondante (Figure III.15, Tableau A.III.3), suggérant aussi un rapport Fe/Al plus fort, confirmé par analyse microsonde (Tableau III.12). Malheureusement, cette composition révèle aussi que le césium n'est pas du tout incorporé

[32] La composition de ces cristaux a également été déterminée par microsonde électronique. Néanmoins, en raison d'un mauvais étalonnage de l'appareil lors de cette campagne, les résultats obtenus ne sont pas fiables.

[33] Lorsque le flux est effectué pour 80g de mélange, l'autre phase cristallisant à côté de la hollandite est $Ba_2Ti_9O_{20}$.

[34] La face du monocristal à caractériser est placée parallèlement au support si bien que seuls les plans parrallèles au plan du support (diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano) en zone diffractent. L'indexation des raies observées correspond à la normale de la face.

dans la hollandite soit en raison de sa forte volatilité, soit de son faible coefficient de partage entre la hollandite et le flux.

Ainsi, nous avons mis au point la synthèse de monocristaux de quelques Ba-hollandites, jamais obtenus à ce jour à notre connaissance par un flux BaF_2-B_2O_3. Ces monocristaux en forme d'aiguille possèdent une relativement bonne qualité cristalline. Néanmoins, l'aluminium possède un faible coefficient de partage hollandite/flux, favorisant l'incorporation des ions Fe^{3+} dans la hollandite lorsque ces deux ions sont présents dans le mélange. Ainsi, la composition finale des monocristaux de type Ba-Al/Fe-hollandite est difficile à maîtriser. Par ailleurs, cette synthèse n'a pas permis de synthétiser des monocristaux de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ en raison de la forte volatilité du césium ou de son très faible coefficient de partage hollandite/flux.

IV. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Au cours de ce chapitre, nous avons pu montrer la faisabilité technique de la synthèse par voie oxyde de céramiques (Ba,Cs)-hollandites. La réussite de cette synthèse par frittage à l'état solide sous air repose sur un précurseur de grande réactivité et pureté (absence de phosphore et de silicium). En effet, nous avons mis au point un protocole de synthèse favorisant l'obtention de céramiques monophasées et denses dont les principales étapes sont rappelées ci-dessous :

- Calcination sous air des réactifs à 810°C pendant 4 heures en contrôlant la pureté du TiO_2 utilisé.
- Broyage par attrition avec des billes en zircone yttriée pendant 1 heure (550 tours/min).
- Frittage réactif sous air à 1200°C pendant 30 heures.

Néanmoins, ce procédé ne permet pas de synthétiser l'ensemble des céramiques de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}). En effet, les ions Mg^{2+} et Sc^{3+} ne permettent pas d'obtenir des Ba-hollandites monophasées à des températures acceptables pour pouvoir espérer insérer ultérieurement du césium en raison vraisemblablement du caractère réfractaire des oxydes MgO et Sc_2O_3 ou de la différence de leur rayon ionique par rapport à celui des ions Ti^{4+}. De plus, les ions Al^{3+} (si ce sont les seuls ions trivalents de la structure) ne permettent pas l'incorporation de césium dans la hollandite correspondante en raison de la faible taille des canaux par rapport à celle du césium. De plus, malgré l'utilisation de cations de plus grand rayon ionique que les ions Al^{3+} tels que Cr^{3+} et Ga^{3+} (engendrant une dilatation des tunnels), les céramiques obtenues sont soient peu denses ou polyphasées, respectivement. En effet, les ions Cr^{3+}, tout comme les ions Al^{3+} ne favorisent pas la densification des céramiques, en raison vraisemblablement d'une faible diffusion des espèces lors du frittage, résultant de la température de fusion élevée des hollandites correspondantes. D'autre part, les ions Ga^{3+}, tout comme les ions Al^{3+}, engendrent la formation d'une phase parasite de type $Cs(Ga/Al)TiO_4$ riche en césium de faible durabilité chimique. Seule la (Ba,Cs)-Fe-hollandite est obtenue relativement dense avec incorporation de la totalité du césium introduit. Cette composition (sans aluminium) semble plus adaptée à notre synthèse par voie oxyde que la formulation $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (référence de la voie alcoxyde du CEA) car dans ce cas la céramique correspondante synthétisée par voie oxyde est relativement peu dense. De plus, elle est susceptible de conduire à la formation de la phase parasite $CsAlTiO_4$. Enfin, diminuer le nombre de réactifs (Fe_2O_3 seul plutôt que $Fe_2O_3 + Al_2O_3$) est toujours un avantage face à une application industrielle. Néanmoins, reste à démontrer que la durabilité chimique de cette (Ba,Cs)-Fe hollandite est aussi bonne que celle de la référence, même si les premiers résultats sont encourageants. D'un autre côté, nous avons montré que l'augmentation de la taille des tunnels (comparaison des Ba-hollandites avec $C= Al^{3+}$ et Ga^{3+}) n'augmente pas de manière importante la conductivité des Ba-

hollandites, matériaux très peu conducteurs ioniques. Nous pouvons penser qu'il en est de même pour les (Ba, Cs)-hollandites, la mobilité des cations Cs^+ étant probablement limitée par celle des ions Ba^{2+}, doublement chargés.

Ainsi, la céramique obtenue par voie oxyde de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ apparaît comme une bonne candidate pour le confinement du césium radioactif. Cependant il serait intéressant d'augmenter le taux de césium introduit (Cs_2O ne représente que 3,8% massiques de cette hollandite) pour atteindre les 5% visés dans le cahier des charges d'une matrice de confinement pour le césium radioactif.

En parallèle à cette étude, nous avons élaboré des monocristaux de Ba-hollandites par flux, afin de déterminer par la suite précisément leur structure par diffraction des rayons X (chapitre IV) et la nature des défauts ponctuels induits par les irradiations électroniques (chapitre VI). Ainsi, nous avons réussi à synthétiser des monocristaux de Ba-Al-hollandite de composition proche de celle attendue ainsi que d'autres de type Ba-Al/Fe-hollandites (dont la composition est plus difficile à contrôler en raison d'un coefficient de partage flux-hollandite dépendant de la nature des cations C). Cette cristallogenèse reposant sur la méthode par flux de nature BaF_2-B_2O_3 a permis d'obtenir des monocristaux de relativement bonne qualité cristalline. Néanmoins, l'aluminium, à la différence du fer, possèdant un faible coefficient de partage hollandite/flux, favorise l'incorporation des ions Fe^{3+} dans les cristaux de hollandite lorsque ces deux ions sont présents dans le mélange. Ainsi, la composition finale des monocristaux de type Ba-Al/Fe-hollandite est difficile à maîtriser. De plus, cette synthèse n'a pas permis d'obtenir des monocristaux de hollandite renfermant une quantité significative de césium soit en raison de la forte volatilité du césium ou d'un très faible coefficient de partage hollandite/flux de cet élément.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] G. Leturcq, F. Bart, A. Comte, brevet n°E.N.01/15972 (2001).
[2] R. W. Cheary, J. Kwiatkowska, *Journal of Nuclear Materials* **125** (2), 236 (1984).
[3] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B43**, 28 (1987).
[4] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B47**, 325 (1991).
[5] F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, *Conditionnement du césium: synthèse des études de faisabilité scientifique des céramiques de type hollandite*, rapport CEA, CEA/DEN/VRH/DIEC/SCDV/2002.26 (2002).
[6] F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries IX* **155**, 11 (2004).
[7] A. Comte, F. Bart, *CEA/DEN/VRH/SCDV/2001.17*, (2001).
[8] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 73 (1986).
[9] R. S. Roth, *National Measurement Laboratory Office of Measurements for Nuclear Technology- Annual Report*, 42 (1981).
[10] J. M. Loezos, T. A. Vanderah, A. R. Drews, *Powder diffraction* **14** (1), 31 (1999).
[11] S. E. Kesson, *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle* **4** (1), 53 (1983).
[12] R. W. Cheary, R. Thompson, P. Watson, *Materials Science Forum* **228-231**, 777 (1996).
[13] L. A. Bursill, Kwiatkowska, *Journal of Solid State Chemistry* **52**, 45 (1984).
[14] J. S. Hartman, E. R. Vance, W. P. Power, J. V. Hanna, *Journal of Materials Research* **13** (1), 22 (1998).
[15] B. M. Gatehouse, *Acta Crystallographica* **C45**, 1674 (1989).
[16] M. L. Carter, E. R. Vance, H. Li, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries IX* **155**, 21 (2004).
[17] R. W. Cheary, *Materials Science Forum* **27-28**, 397 (1988).
[18] T. Chartier, *Matériaux et processus céramiques*, HERMES Science publications, Paris, pp.184-190 (2001).
[19] P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*, HERMES Science publications, Paris, pp.92-93 (2001).
[20] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).
[21] H. W. Zandbergen, P. L. A. Evostijn, F. C. Mijhloff, *Materials Research Bulletin* **22**, 431 (1987).
[22] F. C. Mijhloff, D. J. W. Ijdo, H. W. Zandbergen, *Acta Crystallographica* **B41**, 98 (1985).
[23] W. Sinclair, G. M. Mclaughin, A. E. Ringwood, *Acta Crystallographica* **B36** (12), 2913 (1980).
[24] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B42** (3), 229 (1986).
[25] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B46** (3), 599 (1990).
[26] M. C. Cadée, G. C. Verschoor, *Acta Crystallographica* **B34**, 3554 (1978).
[27] L. A. Bursill, *Acta Crystallographica* **B36**, 2897 (1980).
[28] L. A. Bursill, G. Grzinic, *Acta Crystallographica* **B36**, 2902 (1980).
[29] K. Iwauchi, Y. Ikeda, *physica status solidi* **a** (130), 449 (1992).
[30] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **B45**, 205 (1989).
[31] J. C. Dryden, A. D. Wadsley, *Transactions Faraday Society* **54**, 1574 (1958).
[32] L. A. Bursill, A. R. Wilson, *Acta Crystallographica* **A33**, 672 (1977).
[33] J. C. Dryden, *Acta Crystallographica* **B35**, 530 (1958).
[34] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **A48**, 15 (1992).

[35] E. Fanchon, J. Vicat, J. L. Hudeau, *Acta Crystallographica* **B43**, 440 (1987).
[36] H. U. Beyeler, C. Schüler, *Solid State Ionics* **1**, 77 (1980).
[37] S. E. Kesson, T. J. White, *Journal of Solid State Chemistry* **63** (1), 122 (1986).
[38] P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*, HERMES Science publications, Paris, pp.76-77 (2001).
[39] J. E. Post, R. B. Von Dreele, P. R. Buseck, *Acta Crystallographica* **B38**, 1056 (1982).
[40] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. T. Qui, *Acta Crystallographica* **B42**, 162 (1986).
[41] M. L. Carter, *Materials Research Bulletin* **39**, 1075 (2004).
[42] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 295 (1986).
[43] X. J. Wu, Y. Fujiki, M. Ishigame, S. Horiuchi, *Acta Crystallographica* **A47**, 405 (1991).
[44] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier Science, pp.233-334 (1988).
[45] E. Fanchon, J. L. Hodeau, J. Vicat, *Journal of Solid State Chemistry* **92**, 88 (1991).
[46] J. E. Post, C. W. Burnham, *American Mineralogist* **71**, 1178 (1986).
[47] G. Leturcq, L. Lacroix-Orio, F. Bart, *Atalante 2004, Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Cdrom*, P3 (2004).
[48] A. G. Solomah, R. Odoj, C. Freiburg, *Journal of the American Ceramic Society* **67** (3), C.50 (1984).
[49] S. Myhra, D. K. Pham, R. S. C. Smart, P. S. Turner, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **XIII**, 249 (1990).
[50] D. K. Pham, S. Myhra, P. S. Turner, *Journal of Materials Research* **9** (12), 3174 (1994).
[51] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor, *Journal of Materials Research* **32**, 5851 (1997).
[52] M. L. Carter, E. R. Vance, D. R. G. Mitchell, J. V. Hanna, Z. Zhang, E. Loi, *Journal of Materials Research* **17** (10), 2578 (2002).
[53] Y. Onoda, Y. Fujiki, M. Takigawa, *Solid State Ionics* **17** (2), 127 (1985).
[54] J. C. Badot, J. Ravez, N. Baffier, *Annales de Chimie (Paris)* **21**, 89 (1996).
[55] K. S. Cole, R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics* **9**, 341 (1941).
[56] R. W. Cheary, J. C. Dryden, *Philosophycal Magazine B* **64** (6), 709 (1991).
[57] H. P. Weber, H. Schulz, *Journal of Chemical Physics* **85** (1), 475 (1986).
[58] Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kudoh, T. Erata, S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **28-30**, 179 (1988).
[59] J. Bernasconi, H. U. Beyeler, S. Strässler, S. Alexander, *Physical Review Letters* **42** (13), 819 (1979).
[60] S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Solid State Ionics* **7**, 335 (1982).
[61] H. U. Beyeler, S. Straessler, *Physical Review B* **24** (4), 2121 (1981).
[62] J. M. Réau, J. Moali, P. Hagenmuller, *Journal of Physical Chemical Solids* **38** (12), 1395 (1977).
[63] I. D. Brown, K. K. WU, *Acta Crystallographica* **B32**, 1957 (1976).
[64] E. Fanchon, *Etude structurale de conducteurs ioniques unidimensionels de type hollandite*, Thèse de l'Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble (1987).
[65] Y. Kudoh, H. Bannai, S. Yoshikado, Y. Onoda, Y. Fujiki, *Yogyo-Kyokai-Shi-* **96** (1), 97 (1988).
[66] M. Drofenik, L. Golic, D. Hanzel, V. Krasevec, A. Prodan, M. Bakker, D. Kolar, *Journal of Solid State Chemistry* **40**, 47 (1981).

[67] Y. Fujiki, T. Sasaki, M. Kobayashi, *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists* **78**, 109 (1983).
[68] S. Furusawa, T. Suemoto, M. Ishigame, *Physical Review B* **38** (17), (1988).
[69] Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **25** (2-3), 131 (1987).
[70] S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Solid State Ionics -Diffusion and Reactions* **18-19** (1), 507 (1986).
[71] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists*, The American Ceramic Society, pp.3689 (1969).
[72] Y. Laurent, *Revue de Chimie minérale* **6**, 1145 (1969).

Chapitre IV: Etude structurale et électronique d'échantillons polycristallins ou monocristallins de hollandite

I. Etude structurale de la hollandite : du macroscopique a l'echelle atomique 134

I.1. Diffraction des rayons X 134

I.1.1. Etude de la structure moyenne de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$ 134

I.1.2. Notions sur les structures modulées 138

I.1.3. Etude structurale sur monocristaux 139

I.2. Microscopie électronique en transmission et diffraction électronique 156

I.2.1. Caractérisations de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ 156

I.2.2. Influence de la nature des cations trivalents 159

I.3. Etude de l'environnement local dans la hollandite 160

I.3.1. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire 160

I.3.2. Etude par spectroscopie Mössbauer 174

I.3.3. Etude par spectroscopie optique 179

II. Structure électronique de la hollandite 184

II.1. Structure de bande de la hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 184

II.1.1. Les paramètres d'entrée. 184

II.2. La structure de bande de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 185

II.3. Calcul de la structure de bande de la hollandite de composition $BaAlFeTi_6O_{16}$ 188

III. Conclusions du chapitre IV 190

IV. references bibliographiques 192

Chapitre IV: Etude structurale et électronique d'échantillons polycristallins ou monocristallins de hollandite

Afin de mieux appréhender l'effet des irradiations électroniques - simulant la décroissance du césium radioactif (chapitres V et VI)- sur les matrices hollandite de composition $(Ba_xCs_y)C_zTi_{8-z}O_{16}$, il est nécessaire de caractériser précisément la structure de ces matériaux avant irradiation, que ce soit au niveau macroscopique ou à l'échelle atomique. Cette étude structurale a également pour objectif de déterminer l'influence de la composition chimique de la hollandite (nature des cations C, taux d'occupation dans les tunnels, incorporation de césium) sur l'ordonnancement des cations-lacunes dans les tunnels et sur l'environnement local des ions au sein de la structure. Pour cela différentes techniques seront utilisées : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie Mössbauer et des spectroscopies optiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la structure de la hollandite de composition simple $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, qui constitue notre matériau modèle dans la suite de ce mémoire et sur laquelle a porté la majorité des études sur les effets d'irradiations (chapitre VI). De plus, la structure électronique de ce matériau a été calculée au moyen d'une méthode semi-empirique, afin de mieux comprendre la nature des défauts ponctuels paramagnétiques induits par les irradiations électroniques.

I. ETUDE STRUCTURALE DE LA HOLLANDITE : DU MACROSCOPIQUE A L'ECHELLE ATOMIQUE

Tout d'abord, la structure moyenne de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a été étudiée. L'influence de la substitution partielle ou totale des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} a également été déterminée. Ces études n'ont donc pas été menées systématiquement sur toutes les compositions évoquées dans le chapitre III mais ont concerné des échantillons pour lesquels les effets d'irradiation sont étudiés par la suite ou des échantillons de compositions proches de (ou simulant) celles envisageables pour le confinement du césium radioactif. De plus, nous avons également cherché à caractériser l'ordonnancement des cations et des lacunes dans les tunnels de ces matériaux, afin de confirmer notre attribution précédente des deux 'raies' larges situées aux bas angles sur les diagrammes de diffraction X (en plus des raies principales) à l'existence d'une surstructure (paragraphe II.2.2. du chapitre III). Ces études reposent sur la caractérisation d'échantillons polycristallins ou monocristallins par diffraction des rayons X et diffraction électronique. Enfin, l'environnement local des cations C (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}) et Cs^{+} des différentes hollandites a également été caractérisé, à l'aide de différentes techniques spectroscopiques (RMN, Mössbauer...) afin d'obtenir des informations structurales sur la répartition des ions C dans les sites octaédriques du titane ou des ions Cs^{+} dans les tunnels de la structure. Néanmoins, l'ensemble de ces caractérisations a pour but principal de caractériser les échantillons de hollandite avant irradiation.

I.1. Diffraction des rayons X

L'application de cette technique aux matériaux polycristallins et monocristallins va tout d'abord nous permettre de déterminer la structure moyenne des hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$ et $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, cette dernière constituant la Ba-hollandite correspondant à la (Ba,Cs)-hollandite $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ de référence du CEA. Elle nous permettra de déterminer l'influence de la substitution partielle des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} sur la structure moyenne. Dans un second temps, l'ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels de cette hollandite sera étudié.

I.1.1. Etude de la structure moyenne de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$

L'objectif premier de cette étude par diffraction des rayons X sur poudre était de déterminer l'influence de la nature du cation C sur la structure hollandite $Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}). Néanmoins, nous avons été rapidement confrontés à des problèmes de reproductibilité des intensités relatives des raies de diffraction, contrôlant directement l'affinement structural, lorsque les diagrammes étaient enregistrées en géométrie Bragg-Brentano. L'origine de cette non-reproductibilité n'est actuellement pas comprise car elle ne

résulte pas d'orientation préférentielle, ni d'évolution importante du matériau sous les irradiations X (paragraphe II.2.3 du chapitre VI). Un problème de statistique d'orientation serait la seule explication envisageable. Seuls des affinements structuraux fiables ont été obtenus lorsque les diagrammes de diffraction ont été enregistrés en géométrie Debye Scherrer, c'est à dire en transmission. Mais ces mesures n'ont pas pu être effectuées pour les hollandites $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$, en raison de la fluorescence des ions Cr^{3+} et Fe^{3+}. Par conséquent, l'étude de l'influence du cation C sur la structure moyenne de la hollandite a pas pu être ainsi déterminée. Par conséquent, nous présenterons uniquement l'affinement de la structure du matériau polycristallin de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$ afin de pouvoir le comparer à celui déterminé sur monocristal présenté par la suite, reposant sur une description de la structure hollandite en tant que structure modulée.

Pour déterminer la structure moyenne de la céramique de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$, la méthode d'affinement structural par moindres carrés dite de Rietveld, gérée par le programme Fullprof-Winplotr, a été utilisée. Cet affinement structural est constitué de deux étapes principales:

- l'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM), dit affinement de 'Le Bail', permettant la détermination de l'ensemble des paramètres indépendants du contenu de la maille (paramètres de maille, profil des raies de diffraction), le groupe d'espace de la holandite étant connu (I4/m). Le profil de raie a été décrit par une fonction de type pseudo-Voigt dans laquelle interviennent les paramètres de Caglioti U,V et W utilisés pour reproduire l'évolution de largeur de raie en fonction de l'angle de Bragg θ et le paramètre de mélange Lorentzien-Gaussien η. Par ailleurs, l'asymétrie des pics a également été considérée ainsi que l'absorption des rayons X par l'échantillon. Par contre, il n'a pas été nécessaire d'introduire de décalage d'échantillon par rapport au cercle de focalisation.

- L'affinement de Rietveld proprement dit reposant essentiellement sur l'étude des intensités diffractées. Les paramètres initiaux résultent de l'affinement de Le Bail et d'un modèle structural approché de la structure (d'après Cheary [1], structure quadratique I4/m). Interviennent alors les positions atomiques (x, y, z) et les paramètres de déplacement atomique isotropes B_{iso} (facteurs de Debye-Waller) ou anisotropes β de chaque ion dans la maille ainsi que le taux d'occupation du site dans lequel l'ion est localisé. Ces différents paramètres sont tout d'abord évalués séparément puis affinés simultanément, une fois que la convergence est assurée.

Pour cet affinement, la répartition des ions Al^{3+}/Ti^{4+} est supposée aléatoire dans les sites 8h (paragraphe I.2.1.1. du chapitre II). Ces ions sont donc décrits par les mêmes positions et facteurs de déplacement atomique, seule leur occupation diffère (Tableau IV.1). Par ailleurs, les facteurs de Debye-Waller des deux types d'oxygène O(1) et O(2) sont également supposés identiques. De plus, ces facteurs de déplacements atomiques ont été considérés isotropes pour l'ensemble des ions de la matrice, à l'exception faite des cations Ba^{2+}. En effet, considérer

une anisotropie de ces facteurs pour le baryum (auparavant caractérisé par une valeur élevée de B_{iso}) a permis d'abaisser les facteurs de mérite de l'affinement, ce qui peut se comprendre car ces cations Ba^{2+} sont dans les tunnels. Or les sites des cations Ba^{2+} ne sont pas occupés entièrement. La présence de lacunes ou de cations Ba^{2+} dans les sites voisins influe sur la position des ions Ba^{2+} (paragraphe I.2.2.2. du chapitre II), ce qui se reflète par une valeur élevée de β_{33} (=axe c) par rapport aux valeurs β_{11}, β_{22} pour le baryum (Tableau IV.1). Par ailleurs, cet affinement a tendance à diverger ou à donner des valeurs aberrantes des taux de Al/Ti lorsque l'ensemble des occupations des cations est affiné en supposant l'électroneutralité, la stœchiométrie en oxygène et l'occupation totale du site des cations Al et Ti. Cela suggère qu'une de ces hypothèses est fausse. La non stœchiométrie en oxygène paraît la plus probable mais ne peut pas être prise en compte dans cet affinement car la diffraction des rayons X est peu sensible aux variations des paramètres (occupation/position) des atomes légers. C'est pourquoi, nous avons été obligés de fixer les taux d'occupation de Al/Ti aux valeurs théoriques et seul le taux de baryum a été affiné. La composition ainsi déterminée ne répond pas à l'électroneutralité. L'affinement structural de cette hollandite, reposant sur 38 paramètres affinés pour 146 raies indépendantes, est reporté dans la Figure IV.1 et dans le Tableau IV.1, avec le diagramme différence et des facteurs de mérite relativement bons.

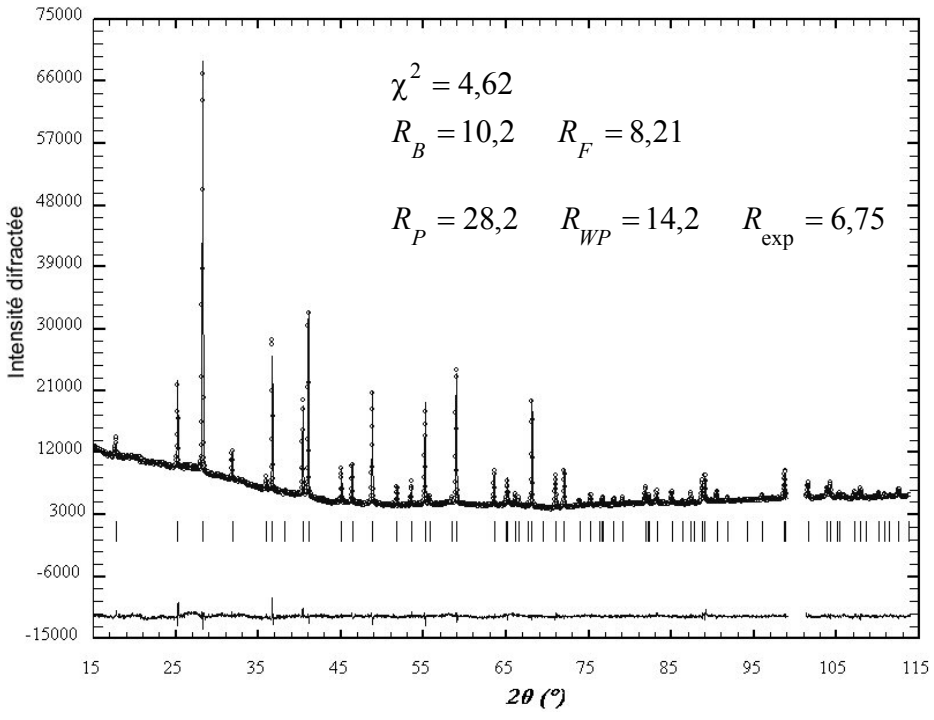


Figure IV.1 : Affinement de Rietveld du diffractogramme de la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$. Le diagramme expérimental est repéré par les ronds, le diagramme calculé en trait continu. La courbe différence est indiquée en dessous ainsi que la position des raies. λ_{Cu} = 1,540598 Å. La définition des facteurs de mérite χ^2, R_B, R_F, R_p, R_{wp} et R_{exp} est donnée en Annexe VII. Une zone du diagramme (99,2-101,3°) correspondant à une contamination de l'appareillage (artéfact) a été exclue de l'affinement.

Tableau IV.1 : Détermination de la structure de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (groupe d'espace I4/m). Les chiffres entre parenthèses indiquent l'écart-type portant sur les derniers chiffres des paramètres.

	site	occupation	position			facteurs de déplacement		
Paramètres de maille a=9,976 Å; c=2,926 Å								
			x	y	z	B_{iso} (Å^2)	$\beta_{11}=\beta_{22}$	β_{33}
Ba	4e	0,0748(2)	0	0	0,40179(380)	-	0,0024(3)	0,166 (22)
Ti	8h	0,355	0,35298(22)	0,16816(23)	0	0,461(51)		
Al	8h	0,145	0,35298(22)	0,16816(23)	0	0,461(51)		
O(1)	4e	0,5	0,15566(54)	0,20129(52)	0	1,148(81)		
O(2)	4e	0,5	0,54182(50)	0,16640(62)	0	1,148(81)		

De cet affinement, résultent des distances interatomiques en parfait accord avec la littérature (Tableau IV.2), notamment par rapport à la hollandite de composition $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ [1]. En particulier, les octaèdres Ti/AlO_6 sont relativement distordus, possédant 3 longues liaisons Ti/Al-O(1) et 3 liaisons plus courtes Ti/Al-O(2) (Tableau IV.2). Cette différence de longueurs de liaison résultent du partage des arêtes entre les octaèdres pour former les doubles chaînes [2-4] (paragraphe I.2.1.2 du chapitre II). Le polyèdre de coordination des cations Ba^{2+} est également déformé, présentant 4 liaisons Ba-O(1) plus courtes que les 4 autres (Tableau IV.2). Cette déformation peut être la conséquence de la faible taille des cations Ba^{2+} par rapport à la taille de la cavité [5, 6] ou des répulsions électrostatiques des cations Ba^{2+} situés dans des sites voisins [7-9].

Tableau IV.2 : Distances de liaison (en Å) entre les différents éléments de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,58}O_{16}$, de paramètres de maille affinés a=9,976 Å, c=2,926 Å [1].

Ba	**Ba-Ba**: 0,575*; 2,351 **Ba-O(1)**: 2,797 (x4); 3,083 (x4) **Ba-Ti**: 3,632 (x4); 4,074 (x4); 4,275 (x4)
Ti/Al	**Ti-O(1)** : 1,996; 1,961 (x2) **Ti-O(2)**: 1,884; 1,940 (x2) **Ti-Ti**: 2,926 (x2); 3,005 (x2) **Ti-Ba**: 3,632 (x2); 4,074 (x2); 4,275 (x2)
O(1)	**O(1)-Ba**: 2,797 (x2); 3,083 (x2) **O(1)-O(1)**: 2,574 (x2); 2,926 (x2) **O(1)-O(2)**: 2,565; 2,786 (x2); 2,797 (x2) **O(1)-Ti**: 1,996; 1,961 (x2)
O(2)	**O(2)-O(1):** 2,565; 2,786 (X2); 2,797 (x2) **O(2)-O(2)**: 2,828 (x4); 2,926 (x2) **O(2)-Ti**: 1,884; 1,940 (x2)

Ainsi la structure moyenne de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a été déterminée. Par la suite, nous allons nous intéresser à l'ordonnancement des cations Ba^{2+} et des lacunes dans

[1] Notons que la multiplicité des liaisons (x) ne tient pas compte (en raison de la symétrie de la structure) du fait que les positions de part et d'autre du miroir (z=1/2) ne sont pas simultanément occupées par les cations Ba^{2+} (site 4e). En effet, la distance séparant ces deux positions (*) est inférieur au rayon ionique du baryum (r_{Ba}^{2+}=1,42 Å [10]) (Figure IV.7). Par conséquent, lorsque les ions Ba^{2+} sont impliqués, la multiplicité est le plus souvent à diviser par 2, pour connaître la coordinence des autres cations et les distances Ba-Ba ne sont pas toutes réellement observées (voir note de pas de page n°2 du chapitre II).

les tunnels à l'aide de la diffraction sur monocristal et de la microscopie électronique. L'influence de la substitution partielle ou totale des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} sera également étudiée. Mais, auparavant, nous allons brièvement rappeler quelques notions sur les structures modulées décrivant notamment la structure hollandite d'après la littérature (paragraphe I.2.2.3 du chapitre II).

I.1.2. Notions sur les structures modulées

N'étant pas nous-mêmes spécialistes de ce type d'arrangement structural provenant dans notre cas de l'arrangement particulier des cations et des lacunes au sein des tunnels, nous décrirons uniquement les points nécessaires à la compréhension des structures modulées.

La modulation est considérée comme une perturbation périodique de la structure de base définie par un groupe d'espace tridimensionnel. Si la périodicité de la modulation ne correspond pas aux périodicités de la structure de base, la structure modulée est dite *incommensurable,* sinon elle est dite *commensurable*. Les structures modulées sont des structures à 3+n dimensions avec n égal à 1, 2 ou 3 selon le nombre de vecteurs de modulation. Les modulations peuvent être de deux types:

- **Une modulation displacive** qui consiste en un déplacement périodique des atomes hors de la position qu'ils occupent dans la structure de base.
- **Une modulation d'occupation** qui implique des variations périodiques de probabilité d'occupation des différentes positions atomiques de la structure de base.

Les structures modulées sont décrites par des groupes d'espaces spécifiques (*groupe de superespace*) rendant compte de la structure de base, de la modulation et des opérations de symétrie associées à la modulation. Dans le cas d'une structure (3+1)D, les taches de diffraction sont décrites par 4 indices (hklm) et leurs positions sont données par le vecteur H qui s'exprime par l'équation (IV.1), où q est le vecteur de modulation, défini par ses coordonnées (α,β,γ) selon les vecteurs réciproques de l'espace 3D. *Les réflexions avec m=0 sont les réflexions principales et les autres sont appelées réflexions satellites*. Les satellites sont séparés des réflexions principales par un multiple du vecteur q. Si au moins une de ses coordonnées est irrationnelle, la modulation est dite incommensurable.

$$H = h \cdot a^* + k \cdot b^* + l \cdot c^* + m \cdot q \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Un cliché de diffraction unidimensionnel est représenté par la Figure IV.2. Le vecteur e, perpendiculaire à l'espace réel R_3, permet une description du cliché en (3+1)D. Les réflexions (3+1)D dans l'espace 3D peuvent être comprises comme une projection suivant le vecteur e de l'espace (3+1)D. Par conséquent, l'espace réciproque (3+1)D est défini par $A_i^*=a_i^*$, où a_i^* représente les vecteurs réciproques de la maille de base (a^*, b^* et c^*) et $A_4^*=q+e$. Les réflexions sont alors périodiques selon A_4^*, comme l'illustre la Figure IV.2. Ainsi, le passage à un espace à 4 dimensions permet de décrire une structure modulée comme une structure périodique.

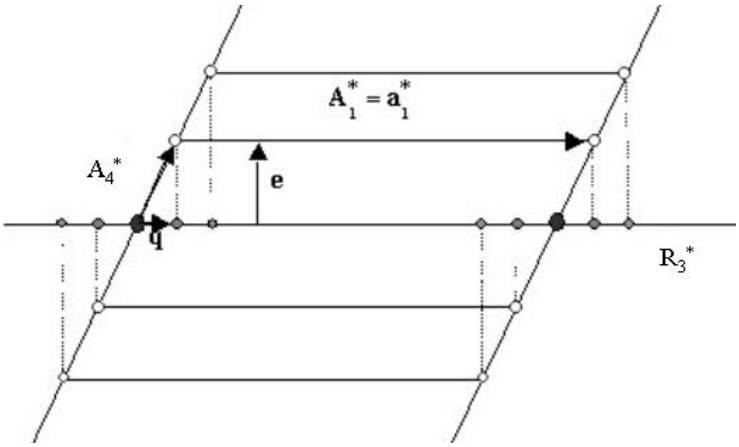


Figure IV.2 : Réseau réciproque dans le cas d'une modulation unidimensionnelle.

Les vecteurs de l'espace direct (3+1)D sont ainsi liés à ceux de l'espace 3D par $A_i=a_i-(q.a_i).e$, i=1,2,3 et $A_4=e$. Les atomes sont représentés par une courbe modulée possédant une périodicité selon la 4ème dimension (Figure IV.3). L'espace réel 3D est déduit par une section perpendiculaire à l'axe A_4 caractérisée par la coordonnée t, appelée phase de modulation: $t=x_4-q.r$. Pour chaque valeur de t, une section de l'espace à (3+1) dimensions donne une vue de l'espace 3D. C'est pourquoi les différentes données (la position ou l'occupation des atomes) sont le plus souvent exprimées en fonction de t.

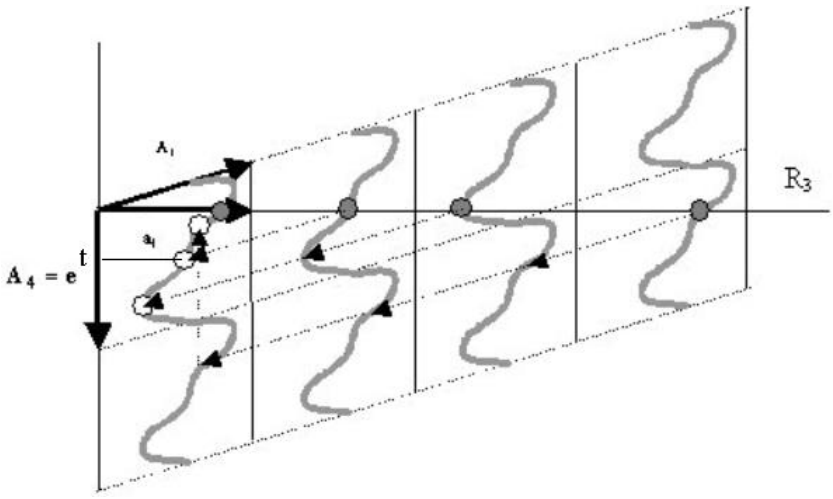


Figure IV.3 : Introduction du concept de superespace dans l'espace réel

I.1.3. Etude structurale sur monocristaux

La structure modulée de la hollandite a pu être résolue par diffraction des rayons X sur monocristal, ce qui va nous permettre de comprendre l'origine des 'raies larges' observées sur les diagrammes de poudre (Figure III.24 du chapitre III). La diffraction des rayons X sur monocristal requiert des monocristaux de quelques centaines de micromètres et d'excellente qualité cristalline (absence de macles). Après un tri minutieux des cristaux obtenus par flux (paragraphe III.4.2. du chapitre III), certains d'entre eux ont été ainsi caractérisés. Les différentes étapes d'acquisition des intensités des tâches de diffraction sur un diffractomètre

quatre cercles, du traitement de données et de l'affinement structural sont donnés en Annexe VII. Cette étude a été effectuée en collaboration avec M. Evain de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN). La composition des monocristaux étudiés de Ba-hollandites contenant uniquement des ions Al^{3+} ou à la fois des ions Al^{3+} et des ions Fe^{3+} est reportée dans le Tableau IV.3. Seuls deux affinements, regroupant deux types de description de la structure (A et B), sont présentés dans ce mémoire. La différence entre les deux types de description de la structure repose principalement sur le nombre de sites de baryum à considérer.

Tableau IV.3 : Compositions nominales, déterminées par microsonde électronique ou affinées par diffraction X de monocristaux de hollandite.

Composition nominale	Composition déterminée par microsonde	Composition déduite de l'affinement DRX
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$Ba_{1,15}Al_{2,45}Ti_{5,59}O_{16}$	$Ba_{1,168}Al_{2,86}Ti_{5,14}O_{16}$
$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (2 cristaux)	- $Ba_{1,35}Al_{1,09}Fe_{1,10}Ti_{5,68}O_{16}$ - $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$	- $Ba_{1,2}Al_{1,648}Fe_{0,912}Ti_{5,44}O_{16}$ - $Ba_{1,21}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	-	$Ba_{1,151}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$

I.1.3.1. L'affinement structural de type A avec 2 sites de baryum

L'introduction de deux sites Ba(1) et Ba(2) pour les ions baryum dans l'affinement structural a été nécessaire pour le monocristal de composition théorique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

L'acquisition des intensités des tâches de diffraction du monocristal $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (conditions d'enregistrement données dans l'annexe VII) met en évidence la présence de taches satellites, et ce jusqu'au second ordre (m=2), ce qui confirme la nature modulée de la structure hollandite. Le groupe de superespace est alors déterminé comme étant un groupe à 3+1 dimensions **I4/m(00γ)00** (n°87.1), indiquant **la présence d'un seul vecteur de modulation.** I4/m indique les éléments de symétrie de la maille de base, (00γ) définit les coordonnées du vecteur de modulation dans l'espace réciproque de la maille de base et enfin 00 indique qu'aucune translation intrinsèque dans l'espace (3+1)D n'est associée aux éléments de symétrie 3D, c'est-à-dire qu'aucun élément ne présente de translations non unitaires dans l'espace des phases. Les coordonnées du vecteur de modulation q (0;0;0,400.c^*), affinées à l'aide du programme U-fit avec les paramètres de maille (Tableau IV.4), montrent que **le vecteur de modulation est selon l'axe c et donc parallèle à la direction des tunnels**. Ce vecteur de modulation peut être considéré comme **commensurable** car 0,400 est un nombre rationnel. Néanmoins, étant donné l'imprécision de l'affinements des paramètres de maille et donc du vecteur de modulation sur monocristal, et par souci d'homogénéité avec les affinements que nous allons donner par la suite, nous avons préféré décrire **la structure comme incommensurable**. De plus, l'approche par une structure commensurable implique l'utilisation d'une grande maille et donc l'introduction d'un très grand nombre de paramètres. Cette description de la structure hollandite par un groupe de superespace I4/m(00γ)00, qui a été déterminé au cours de notre travail, est à notre connaissance, la première.

Tableau IV.4 : Caractéristiques cristallographiques et facteurs de mérite R, R_W (dont la signification est donnée dans l'annexe VII) issus de l'affinement structural réalisé sur le monocristal $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

Maille élémentaire	
Groupe de superespace	I4/m(00γ)00
Paramètres de maille	a=9,963 Å
	c=2,932 Å
	q=0,400
	V=291,0 $Å^3$
Affinement Jana2000	
Résultats globaux	
Nombre de réflexions	1214
Nombre de paramètres affinés	38
Facteurs de confiance	R(obs)=4,59% ; R_w(obs)=10,03%
	R(all)=6,18%; R_w(all)=10,14%
Réflexions principales	
Nombre de réflexions	357
Facteurs de confiance	R(obs)=2,53% ; R_w(obs)=6,28%
	R(all)=2,55%; R_w(all)=6,28%
Réflexions satellites du 1er ordre	
Nombre de réflexions	547
Facteurs de confiance	R(obs)=8,71% ; R_w(obs)=12,14%
	R(all)=9,92%; R_w(all)=12,20%
Réflexions satellites du 2nd ordre	
Nombre de réflexions	310
Facteurs de confiance	R(obs)=13,38% ; R_w(obs)=12,88%
	R(all)=33,70%; R_w(all)=13,37%

L'affinement structural, effectué à l'aide du programme JANA2000 [11], concerne, tout d'abord, la 'maille de base' (I4/m) en considérant uniquement les réflexions principales, selon la méthode et les hypothèses exposées précédemment (paragraphe I.1.1) pour le diagramme de poudre. Néanmoins, dans cet affinement, les taux d'occupation des ions Al^{3+} et Ti^{4+} dans les sites 8h ont pu être affinés en supposant que leur somme est égale à 8 (site 8h entièrement occupé). La composition du monocristal déterminée par affinement est relativement différente de celle déterminée par microsonde, notamment au niveau des teneurs des ions Al^{3+} et Ti^{4+} (Tableau IV.3). Cependant, les résultats de l'affinement effectué en imposant les occupations de sites correspondant à la composition déduite par microsonde ne montre pas de différence structurale notable par rapport à l'affinement précédent. Ensuite, en considérant le groupe de superespace I4/m(000,40)00, les modulations sur les déplacements et/ou sur l'occupation des sites atomiques sont introduites et affinées par l'intermédiaire de fonctions harmoniques de type séries de Fourier ou par des fonctions créneaux en considérant alors les taches satellites (Tableau IV.5). Des modulations sur les facteurs de Debye-Waller peuvent être également introduites.

En premier lieu, une modulation harmonique d'occupation et de position des atomes de baryum a été considérée, en n'introduisant qu'un seul site pour le baryum. Cependant, elle ne permettait pas de reproduire la densité électronique observée aux différentes phases de modulation t. En effet, l'existence d'un seul site pour le baryum (Ba(1), pourrait justifier le

maximum de la densité électronique de la carte de Fourier à t=0,9 mais en aucun cas de la densité indiquée par une flèche pour celle à t=0,2 (Figure IV.4). Un second site pour les atomes de baryum (Ba(2)) a donc été introduit en position spéciale 2b pour rendre compte de la densité électronique indiquée par la flèche (cette position 2b correspondant à la seconde description de la position des sites Ba de la structure hollandite, paragraphe I.1. du chapitre II). L'affinement est alors plus stable avec moins de résidus (R) et moins de corrélations entre les atomes. Ensuite, la probabilité d'occupation de Ba(1) en fonction de la phase t se révélant proche d'une fonction discontinue nécessitant un grand nombre d'harmoniques et donc de paramètres pour la décrire, a été remplacée par une fonction créneau. Cette approche réduit notablement le nombre de paramètres à affiner car seulement deux paramètres suffisent pour la décrire: la largeur du créneau et son centre. Une modulation harmonique de la position de Ba(1) au second ordre est aussi introduite pour améliorer l'affinement. Concernant Ba(2), seule une modulation de la position au premier ordre est appliquée diminuant les valeurs élevées des facteurs de déplacement atomique. Les variations de la coordonnée z des atomes Ba(1) et Ba(2) en fonction de la phase sont représentées Figure IV.5, sur laquelle les positions z de Ba(1) ne sont pas indiquées pour t compris entre 0,23 et 0,64 car son occupation est nulle (fonction créneau).

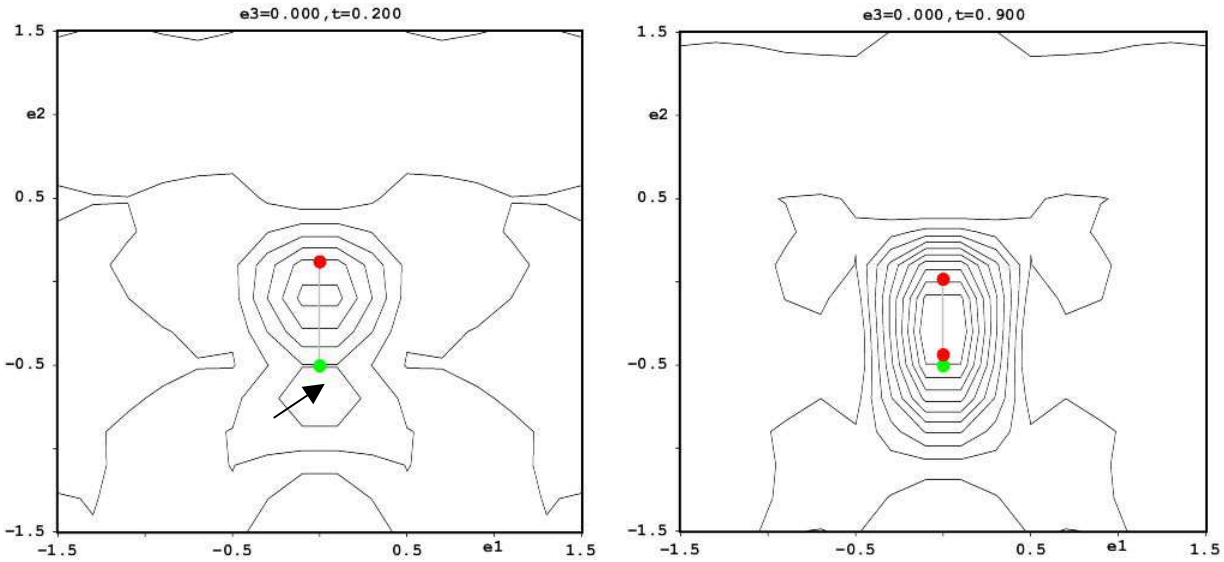


Figure IV.4: Sections x_1x_2 (sommation selon la direction c) des cartes de Fourier résultant des intensités observées autour de l'atome Ba(1) pour une phase de modulation t de 0,2 ou 0,9. Sont indiqués les atomes Ba(1) en rouge (2 atomes correspondant aux positions (0,0,z) et (0,0,1-z)) et Ba(2) en vert résultant de l'affinement structural final. Les lignes de contour sont tracées à intervalles de 0,2 e^-/ $Å^3$.

Une faible modulation harmonique de la position des atomes Ti/Al au premier ordre (Figure IV.6) a aussi amélioré l'affinement et notamment les taches satellites du second ordre. Ces déplacements sont relativement faibles et ont lieu principalement dans le plan perpendiculaire à l'axe des tunnels. Ainsi un bon affinement structural est obtenu avec un résidu R de 4,59 % avec 38 paramètres affinés pour 1214 réflexions (Tableau IV.4). Les paramètres atomiques affinés et les expressions des fonctions de modulation sont indiquées dans le Tableau IV.5.

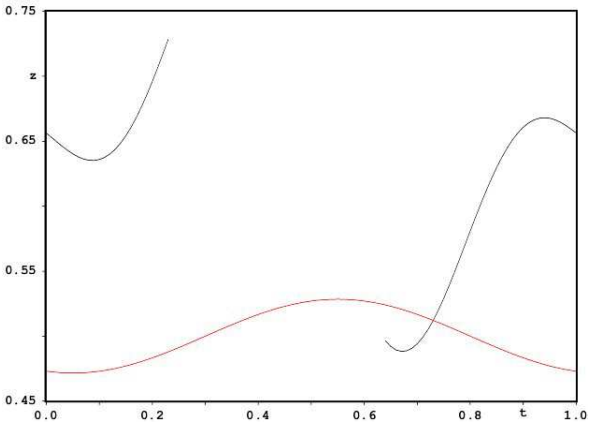


Figure IV.5 : Variations de la position z (selon c) des atomes Ba(1) (noir) et Ba(2) (rouge) en fonction de la coordonnée t.

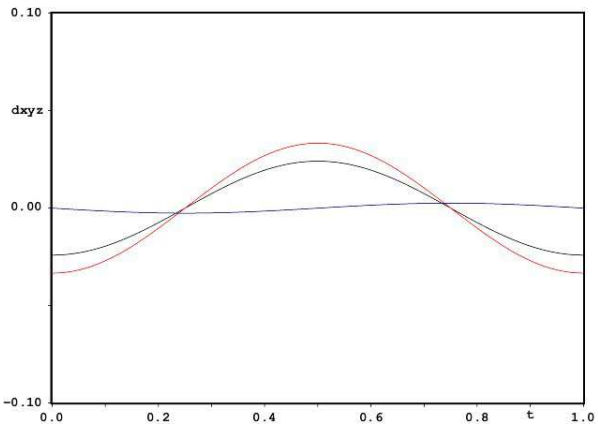


Figure IV.6 : Déplacements des atomes de titane ou d'aluminium (dx :noir, dy : rouge ; dz :bleu) selon la coordonnée t.

Cet affinement du monocristal révèle donc une structure incommensurable avec une périodicité supplémentaire reposant principalement sur une modulation du taux d'occupation du baryum dans les tunnels avec, pour conséquence, une modulation de position qui affecte aussi légèrement la position des cations titane et aluminium de la charpente.

A partir des coordonnées des atomes, sont déduites les distances interatomiques, reportées dans le Tableau IV.6. Les distances moyennes sont relativement proches de celles résultant de l'affinement structural sur poudre de la hollandite de même composition (Tableau IV.2). Sont également donnés, dans le Tableau IV.6, les domaines de variations de ces distances interatomiques reflétant les modulations displacives des cations de la structure. ***L'importance de ces variations révèle une grande distribution des environnements locaux autour de chaque type de cations.***

Tableau IV.5 : Paramètres structuraux résultant de l'affinement structural du monocristal de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. 'Occ' désigne le taux d'occupation des sites qui n'a pas été imposé pour les cations Ba^{2+}, Al^{3+} et Ti^{4+} lors de cet affinement.U_{eq} et U_{ij} sont les facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope, liés aux valeur des B utilisés lors de l'affinement sur poudre par la relation $B=8.\pi^2.U$. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'écart-type portant sur les derniers chiffres des paramètres.

	Site	x	y	z	Occ	U_{eq} (Å^2)	U_{ij} (Å^2)
Ba(1)	4e	0	0	0,656(2)	0,0656	0,0120(2)	$U_{11}=U_{22}$= 0,0105(3) U_{33}= 0,0152(5)
Ba(2)	2b	0	0	0,5	0,0335	0,0574(18)	$U_{11}=U_{22}$= 0,0164(8) U_{33}= 0,139(5)
Al	8h	0,35144(4)	0,16716(4)	0	0,1797	0,0072(2)	U_{11}= 0,0074(4) U_{22}= 0,0092(4) U_{33}= 0,0048(4) $U_{12=}$ 0,00181(12)
Ti	8h	0,35144(4)	0,16716(4)	0	0,3203	0,0072(2)	
O(1)	8h	0,15391(14)	0,20160(14)	0	0,5	0,0056(4)	U_{11}= 0,0059(6) U_{22}= 0,0050(6) U_{33}= 0,0059(6) $U_{12=}$ 0,0008(4)
O(2)	8h	0,54094(14)	0,16606(14)	0	0,5	0,0068(4)	U_{11}= 0,0036(6) U_{22}= 0,0096(7) U_{33}= 0,0070(7) $U_{12=}$ 0,0008(4)
Atome Ba(1)							
Modulation d'occupation : fonction créneau							
largeur Δ =0,598(2) ; centre x_4^0=0,196(1)							
Modulation displacive harmonique au second ordre:							
$r(x_4) = r_0 + \sum_n A_{s,n} \sin(2\pi n x_4) + \sum_n A_{c,n} \cos(2\pi n x_4)$							
Au 1er ordre : $A_{s,1}$= (0 ; 0 ; -0,023(4)) et $A_{c,1}$= (0; 0;-0,1095(14))							
Au 2nd ordre : $A_{s,2}$= (0; 0; 0,0783(16)) et $A_{c,2}$= (0; 0;-0,028(2))							
Atome Ba(2)							
Modulation displacive harmonique au 1er ordre							
Au 1er ordre : $A_{s,1}$= (0; 0;-0,028(3)) et $A_{c,1}$= (0; 0;0)							
Atome Al/Ti							
Modulation displacive harmonique au 1er ordre							
Au 1er ordre : $A_{s,1}$= (0; 0;-0,00088(9)) et $A_{c,1}$= (-0,00242(4);-0,00335(4); 0)							

Tableau IV.6 : Distances interatomiques moyennes (en Å) résultant de l'affinement structural du monocristal de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Le domaine de dispersion des longueurs de liaison est indiqué entre parenthèses.

Ba(1)	**Ba(1)-Ba(1)**: 0,46 (0,45-0,48); 1,99 (1,78-2,13) **Ba(1)-Ba(2)**: 0,395 (0-0,706); 2,601 (2,335-2,884); 3,230 (2,909-3,618) **Ba(1)-O(1)**: 2,772 (2,649-2,939) (x4); 3,111 (2,904-3,309) (x4) **Ba(1)-Ti**: 3,666 (2,636-2,694) (x4); 4,051 (3,983-4,127) (x4), 4,266 (4,147-4,124) (x4)
Ba(2)	**Ba(2)-Ba(1):** 0,395 (0-0,706) (x2); 2,601 (2,335-2,884) (x2); 3,230 (2,909-3,618) (x2) **Ba(2)-Ba(2)**: 2,93 (2,774-3,090) (x2) **Ba(2)-O(1):** 2,921 (2,881-2,964) (x8) **Ba(2)-Ti:** 3,632 (2,591-2,672) (x4); 4,146 (4,083-4,208) (x8)
Ti/Al	**Ti-O(1)** : 1,998 (1,980-2,016); 1,965 (1,944-1,987) (x2) **Ti-O(2)**: 1,888 (1,864-1,912); 1,939 (1,916-1,963) (x2) **Ti-Ti**: 2,932 (2,927-2,937) (x2); 2,994 (2,992-2,996) (x2) **Ti- Ba(1)**: 3,666 (2,636-2,694) (x2); 4,051 (3,983-4,127) (x2), 4,266 (4,147-4,124) (x2) **Ti-Ba(2):** 3,632 (2,591-2,672) (x2); 4,146 (4,083-4,208) (x6)
O(1)	**O(1)-Ba(1)**: 2,772 (2,649-2,939) (x2); 3,111 (2,904-3,309) (x2) **O(1)-Ba(2)**: 2,921 (2,881-2,964) (x2) **O(1)-O(1)**: 2,597 (x2); 2,932 **O(1)-O(2)**: 2,562; 2,767 (x2); 2,816 (x2) **O(1)-Ti**: 1,998 (1,980-2,016); 1,965 (1,944-1,987) (x2)
O(2)	**O(2)-O(1):** 2,562; 2,767 (x2); 2,816 (x2) **O(2)-O(2)**: 2,821 (x4); 2,932 (x2) **O(2)-Ti**: 1,888 (1,864-1,912); 1,939 (1,916-1,963) (x2)

La structure modulée obtenue par affinement est représentée par la Figure IV.7 sur 10 mailles selon c, pour montrer que la sixième maille est quasi identique à la première. Ainsi, dans une description de phase commensurable, la structure peut être décrite par les positions des atomes contenus dans une supermaille de dimension axbx5c, qui résulte de la valeur du vecteur de modulation (q=0,40=2/5). Tous les sites Ba(1) et Ba(2) ne peuvent être occupés simultanément, la distance les séparant pouvant être inférieure (Tableau IV.6) à la somme des rayons ioniques des ions baryum (r_{Ba}^{2+}=1,42 Å [10]). Néanmoins, comme aucune modulation de la probabilité d'occupation des sites Ba(2) n'a été introduite, tous les sites Ba(2) sont représentés sur la Figure IV.7a, ce qui n'est pas le cas des sites Ba(1). Néanmoins, pour les sites Ba(1), au moins une des positions situées de part et d'autre du miroir, possède une probabilité non nulle d'être occupée, impliquant la possibilité d'au moins deux positions pour les atomes Ba : position Ba(1) ou Ba(2). Cette modulation du taux d'occupation des atomes de baryum et par suite de leur position engendre ainsi des variations importantes des distances Ba-Ba. Une discussion de l'occupation des sites Ba sera détaillée ultérieurement, au cours du second type d'affinement (paragraphe I.1.3.2). La modulation displacive des atomes Al/Ti est faible, comme l'illustre aussi la Figure IV.7.

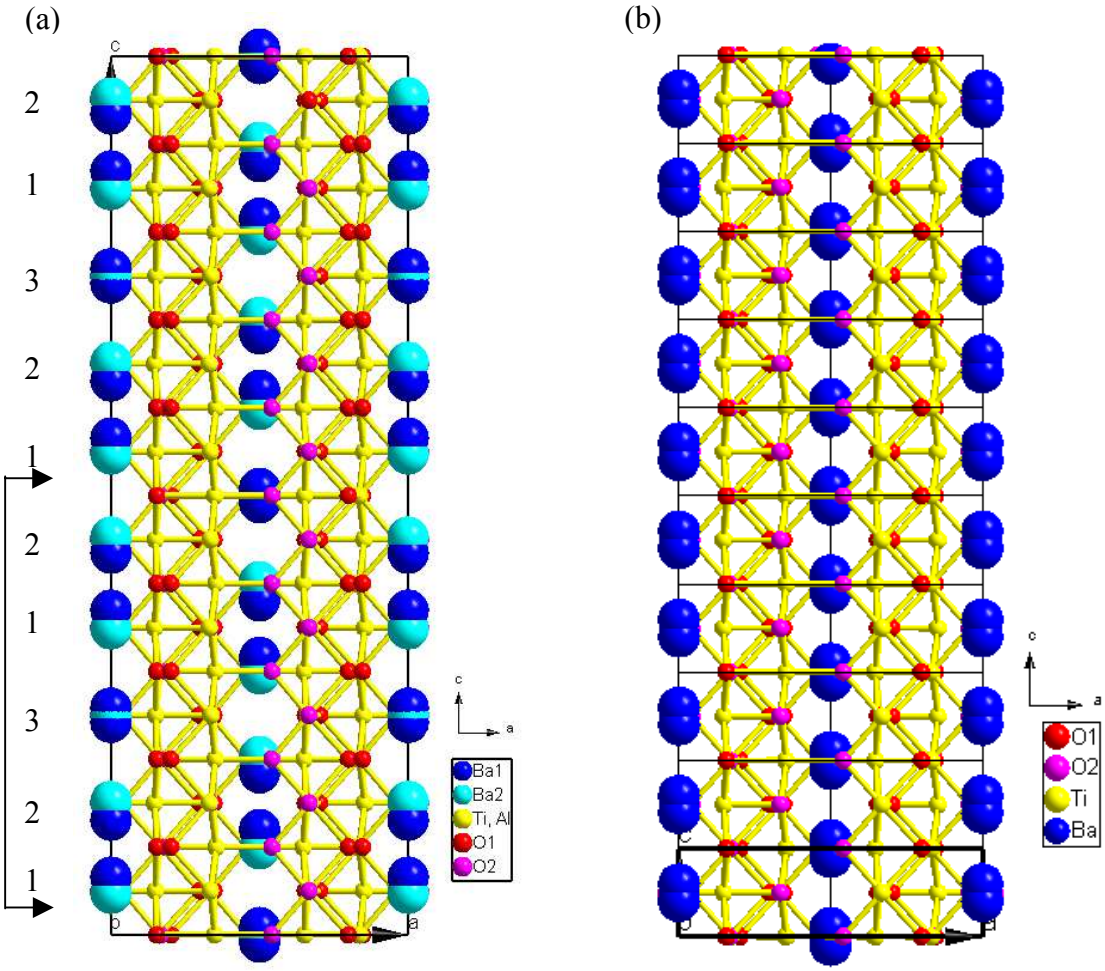


Figure IV.7 :Comparaison de la structure modulée résultant de l'affinement sur monocristal (a) et de l'affinement sur poudre de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (paragraphe I.1.1) (b). Ces représentations sont données sur a x bx 10c.

I.1.3.2. L'affinement structural de type B avec un seul site de baryum

Cet affinement structural concerne un monocristal de Al/Fe-hollandite de composition théorique et expérimentale (microsonde) $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$, respectivement.

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau IV.7 et le Tableau IV.8. Le groupe de superespace est toujours le groupe à 3+1 dimensions **I4/m(00γ)00** (groupe n°87.1), indiquant que la modulation est aussi unidimensionnelle. Les coordonnées affinées du vecteur de modulation q (0,0, 0,364.c^*), montrent qu'il est dirigé selon l'axe c et que la structure est **incommensurable**, puisque sa coordonnée est à priori irrationnelle (Tableau IV.7).

Une fois la structure moyenne affinée, une modulation harmonique du taux d'occupation et de la position des atomes de baryum est introduite pour reproduire la densité électronique observée autour des atomes de baryum, représentée sur la Figure IV.8 à différentes phases de modulation t.

Tableau IV.7 : Caractéristiques cristallographiques et facteurs de mérite issus de l'affinement structural sur un monocristal de composition réelle (microsonde) $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$. Les conditions d'acquisition sont données en Annexe VII.

Maille élémentaire	
Groupe d'espace	I4/m(00γ)00
Paramètres de maille	a= 10,003Å
	c=2,951 Å
	q=0,364 Å
	V=295,3 $Å^3$
Affinement Jana2000	
Résultats globaux	
Nombre de réflexions	1480
Nombre de paramètres affinés	39
Facteurs de confiance	R(obs)=4,25% ; R_w(obs)=11,86%
	R(all)=6,32%; R_w(all)=12,30%
Réflexions principales	
Nombre de réflexions	441
Facteurs de confiance	R(obs)=2,43% ; R_w(obs)=7,90%
	R(all)=2,58%; R_w(all)=7,95%
Réflexions satellites du 1er ordre	
Nombre de réflexions	671
Facteurs de confiance	R(obs)=6,67% ; R_w(obs)=15,01%
	R(all)=8,34%; R_w(all)=15,25%
Réflexions satellites du 2nd ordre	
Nombre de réflexions	368
Facteurs de confiance	R(obs)=8,99% ; R_w(obs)=12,43%
	R(all)=23,02%; R_w(all)=23,02%

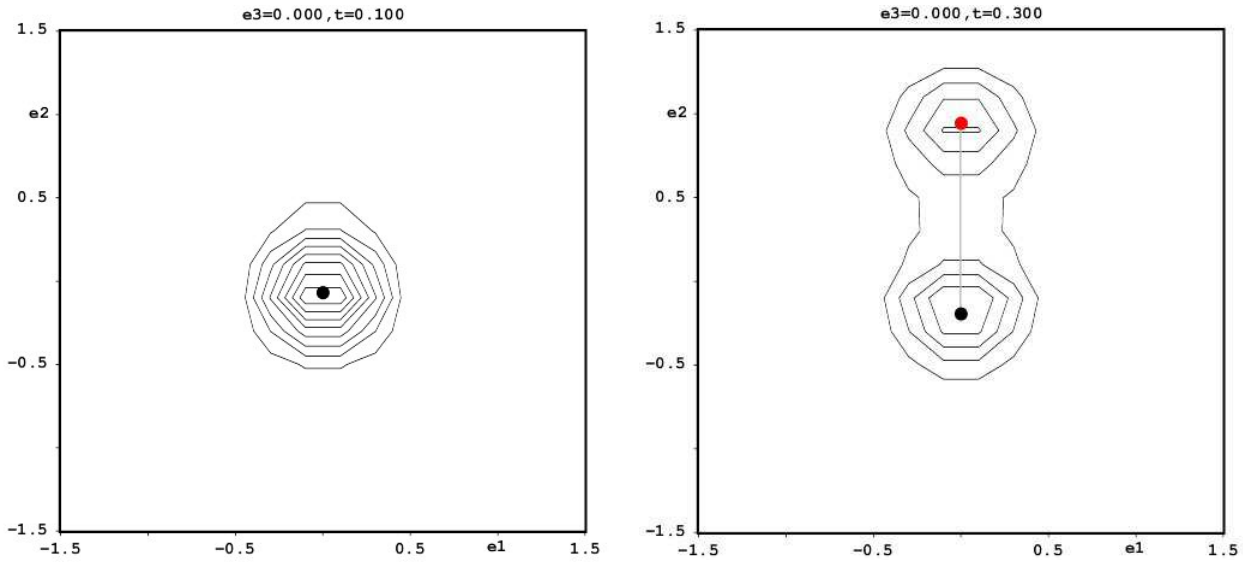


Figure IV.8 : Sections x_1x_2 (sommation selon la direction c) des cartes de Fourier résultant des intensités observées autour de l'atome Ba pour une phase de modulation t de 0,1 ou 0,3. Les 2 atomes indiqués correspondent aux positions (0,0,z) et (0,0,1-z) résultant de l'affinement structural final. Les lignes de contour sont tracées à intervalles de 0,2 e^-/ $Å^3$.

Cette densité électronique observée montre qu'il n'est pas nécessaire d'introduire un second site de baryum, comme dans le cas du monocristal de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. De plus, l'occupation des sites Ba ne peut pas être modulée par une fonction créneau car l'affinement est alors instable. Par conséquent, elle est modulée par une fonction harmonique au second ordre, le second ordre améliorant nettement l'affinement par rapport au premier ordre. La variation de la probabilité d'occupation en fonction de la coordonnée t est représentée Figure IV.9a. La modulation displacive des atomes Ba, qui a lieu uniquement selon l'axe c, est aussi introduite par une fonction harmonique au second ordre pour améliorer l'affinement (Figure IV.9b).

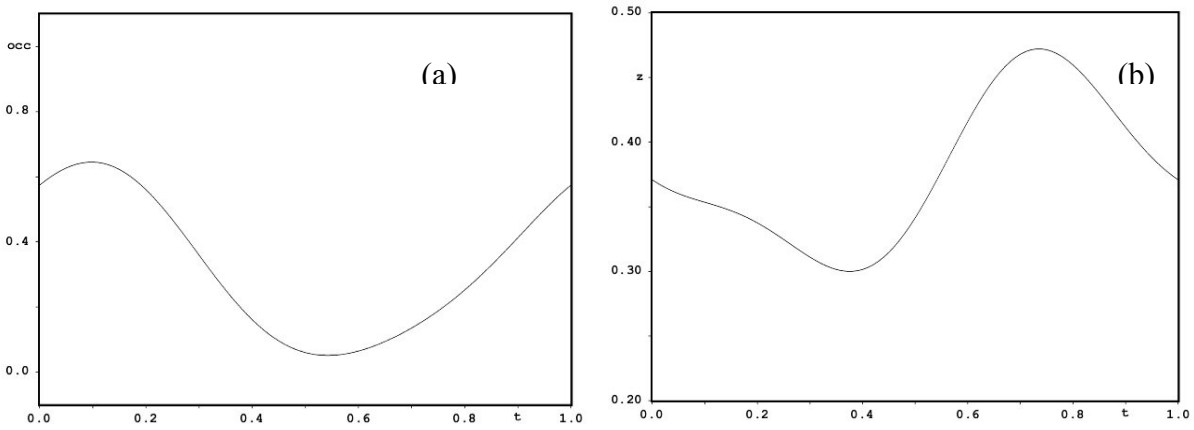


Figure IV.9 : Variations de l'occupation (a) et de la position z (selon c) des atomes baryum en fonction de la coordonnée t.

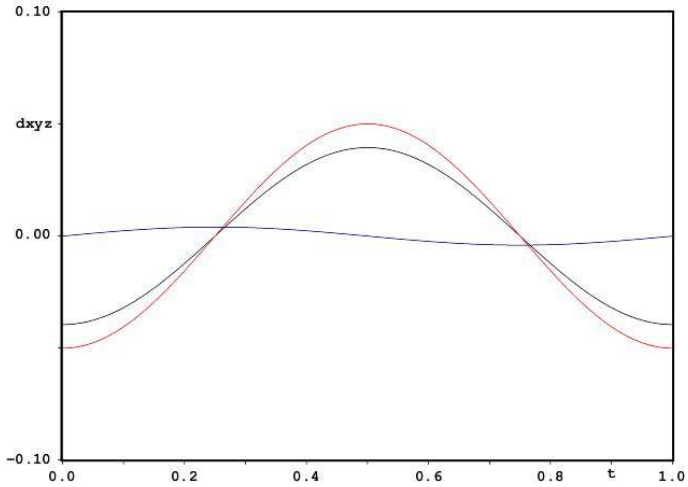


Figure IV.10 : Déplacements des atomes de titane, d'aluminium ou de fer (dx :noir, dy : rouge ; dz :bleu) selon la coordonnée t.

Pour améliorer le modèle structural, une modulation des facteurs de déplacements atomiques a aussi été considérée par une fonction harmonique du premier ordre. Pour les cations du squelette, seule une modulation harmonique displacive au premier ordre est introduite. Aucune modulation sur les atomes d'oxygène n'est appliquée car son introduction n'améliore

pas l'affinement. La composition affinée du monocristal $Ba_{1,21}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$ ne porte que sur l'affinement du taux de baryum, les autres occupations étant fixées à celles correspondant à la composition déterminée par microsonde, pour les mêmes raisons que pour les affinements précédents (Tableau IV.3). Un bon affinement structural sur ce monocristal de composition expérimentale $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$ est obtenu avec un résidu R de 4,25 % et 39 paramètres affinés pour 1480 réflexions (Tableau IV.7). Les paramètres structuraux ainsi que les expressions des fonctions de modulation sont indiquées dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Paramètres résultant de l'affinement structural d'un monocristal de composition réelle (microsonde) $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$.

	Site	x	y	z	Occ	U_{eq} (Å^2)	U_{ij} (Å^2)
Ba	4e	0	0	0,377(1)	0,0758	0,0199(3)	U_{11}=U_{22}= 0,0171(3) U_{33}= 0,0254(8)
Al	8h	0,35096(3)	0,16652(3)	0	0,060131	0,00742(10)	U_{11}= 0,00800(17) U_{22}= 0,00943(17) U_{33}= 0,00484(17) $U_{12=}$ 0,00133(8)
Fe	8h	0,35096(3)	0,16652(3)	0	0,079737	0,00742(10)	
Ti	8h	0,35096(3)	0,16652(3)	0	0,353825	0,00742(10)	
O(1)	8h	0,15364(13)	0,20071(12)	0	0,5	0,0064(3)	U_{11}= 0,0061(4) U_{22}= 0,0067(4) U_{33}= 0,0064(4) $U_{12=}$ 0,0000(3)
O(2)	8h	0,54097(3)	0,16652(3)	0	0,5	0,00742(10)	U_{11}= 0,0048(4) U_{22}= 0,0108(5) U_{33}= 0,0061(4) $U_{12=}$ 0,0002(3)
Atome Ba							
Modulation d'occupation : fonction harmonique au second ordre							
$p(x_4) = A_0 + \sum_n A_{s,n} \sin(2\pi n x_4) + \sum_n A_{c,n} \cos(2\pi n x_4)$							
A_0=0,3225(13), 1er ordre : $A_{s,1}$= 0,286(3) ; $A_{c,1}$= 0,0618(16)							
Au 2nd ordre : $A_{s,2}$= -0,011(2) et $A_{c,2}$= -0,0346(13)							
Modulation displacive harmonique au second ordre:							
$r(x_4) = r_0 + \sum_n A_{s,n} \sin(2\pi n x_4) + \sum_n A_{c,n} \cos(2\pi n x_4)$							
Au 1er ordre : $A_{s,1}$= (0 ; 0 ; -0,036(2)) et $A_{c,1}$= (0; 0;0,0652(7))							
Au 2nd ordre : $A_{s,2}$= (0; 0; -0,0229(9)) et $A_{c,2}$= (0; 0;-0,0115(12))							
Modulation harmonique des déplacements atomiques au 1er ordre							
$U = +\sum_n U_{s,n} \sin(2\pi n x_4) + \sum_n U_{c,n} \cos(2\pi n x_4)$							
U_{11} et U_{22}: $U_{s,1}$= -0,0032(4) et $U_{c,1}$= -0,0002 (2) U_{33} : $U_{c,1}$= -0,0133(10) et $U_{c,1}$= 0,0025(4)							
Atome Al/Ti/Fe							
Modulation displacive harmonique au 1er ordre							
Au 1er ordre : $A_{s,1}$= (0; 0;0,00139(11)) et $A_{c,1}$= (-0,00391(4);-0,00496(4); 0)							

Les distances interatomiques déduites de l'affinement sont données dans le Tableau IV.9. Elles sont généralement plus grandes que dans le monocristal de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Tableau IV.6), en raison de l'insertion des ions Fe^{3+} dont le rayon ionique est supérieur à celui des ions Al^{3+} (Tableau III.9). La déformation du polyèdre de

coordination du baryum est aussi plus importante pour la Ba-Al/Fe-hollandite comme le montre la différence des deux distances Ba-O(1) ($\Delta_{Al/Fe}$=0,362; Δ_{Al}=0,339). L'atome Ba se rapproche donc des oxygènes O(1) situés à plus courte distance. Nous ne pouvons pas conclure sur l'origine de ce rapprochement des atomes de baryum car le taux d'occupation des tunnels est différent entre ces deux compositions ainsi que la nature des cations trivalents. Ainsi cela peut résulter soit de la plus grande taille des cavités A par rapport au rayon ionique des ions Ba^{2+}, soit du nombre de baryum plus important contrôlant la répulsion électrostatique entre ces cations. Par contre, les octaèdres constitués de liaisons Ti-O, certes, plus longues, présentent une distorsion relativement semblable ($D_{Al/Fe}$=$(Ti\text{-}O)_{max}$-$(Ti\text{-}O)_{min}$=0,10 et D_{Al}=0,11).

Tableau IV.9 : Distances interatomiques moyennes (en Å) résultant de l'affinement structural d'un monocristal de composition réelle $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$ (microsonde). Le domaine de dispersion des longueurs de liaison est indiquée entre parenthèses.

Ba	**Ba-Ba**: 0,72 (0,28-1,14); 2,22 (2,02-2,36); 2,942 (2,60-3,46) (x2) **Ba-O(1)**: 2,767 (2,679-2,887) (x4); 3,129 (2,970-3,265) (x4) **Ba-Ti**: 3,676 (3,635-3,718) (x4); 4,045 (3,976-4,142) (x4); 4,301 (4,143-4,411) (x4)
Ti/Al/Fe	**Ti-O(1)** : 2,003 (1,974-2,034); 1,986 (1,954-2,019) (x2) **Ti-O(2)**: 1,901 (1,862-1,940); 1,945 (1,910-1,982) (x2) **Ti-Ti**: 2,952 (2,944-2,959) (x2) **Ti-Ba**: 3,676 (3,635-3,718) (x4); 4,045 (3,976-4,142) (x4); 4,301 (4,143-4,411) (x4)
O(1)	**O(1)-Ba**: 2,767 (2,679-2,887) (x4); 3,129 (2,970-3,265) (x4) **O(1)-O(1)**: 2,620 (x2); 2,951 (x2) **O(1)-O(2)**: 2,587 (x1); 2,7816 (x2); 2,8241 (x2) **O(1)-Ti**: 2,003 (1,974-2,034); 1,986 (1,954-2,019) (x2)
O(2)	**O(2)-O(1):** 2,587 (x1); 2,7816 (x2); 2,8241 (x2)) **O(2)-O(2)**: 2,837 (x4); 2,951 (x2) **O(2)-Ti**: 1,901 (1,862-1,940); 1,945 (1,910-1,982) (x2)

La structure modulée est représentée Figure IV.11 sur 10 mailles selon c, selon le taux d'occupation ou la nature des cations. Comme le montre cette figure et par définition d'une structure incommensurable, il n'est pas possible de retrouver une maille identique par translation selon c. Néanmoins, la valeur de q= 0,364, étant proche de 0,36 (=9/25, structure commensurable), la 26ème maille est relativement semblable à la 1ère maille (non représentée sur la Figure IV.11). Par ailleurs, la somme des probabilités d'occupation des deux positions du baryum situées de part et d'autre des miroirs (z=0 ou z=1/2) n'est jamais nulle bien que certains sites de baryum soient vides. De toute manière, une description de l'ordonnancement dans les canaux par de simples séquences baryum-lacunes comme dans la littérature paraît peu compatible avec de tels affinements [12-14]. De plus, il faudrait étendre la séquence sur 25 mailles correspondant à une multiplicité de 25, très largement supérieure à celle utilisée par les différents auteurs (4 à 6) [8, 13, 15].

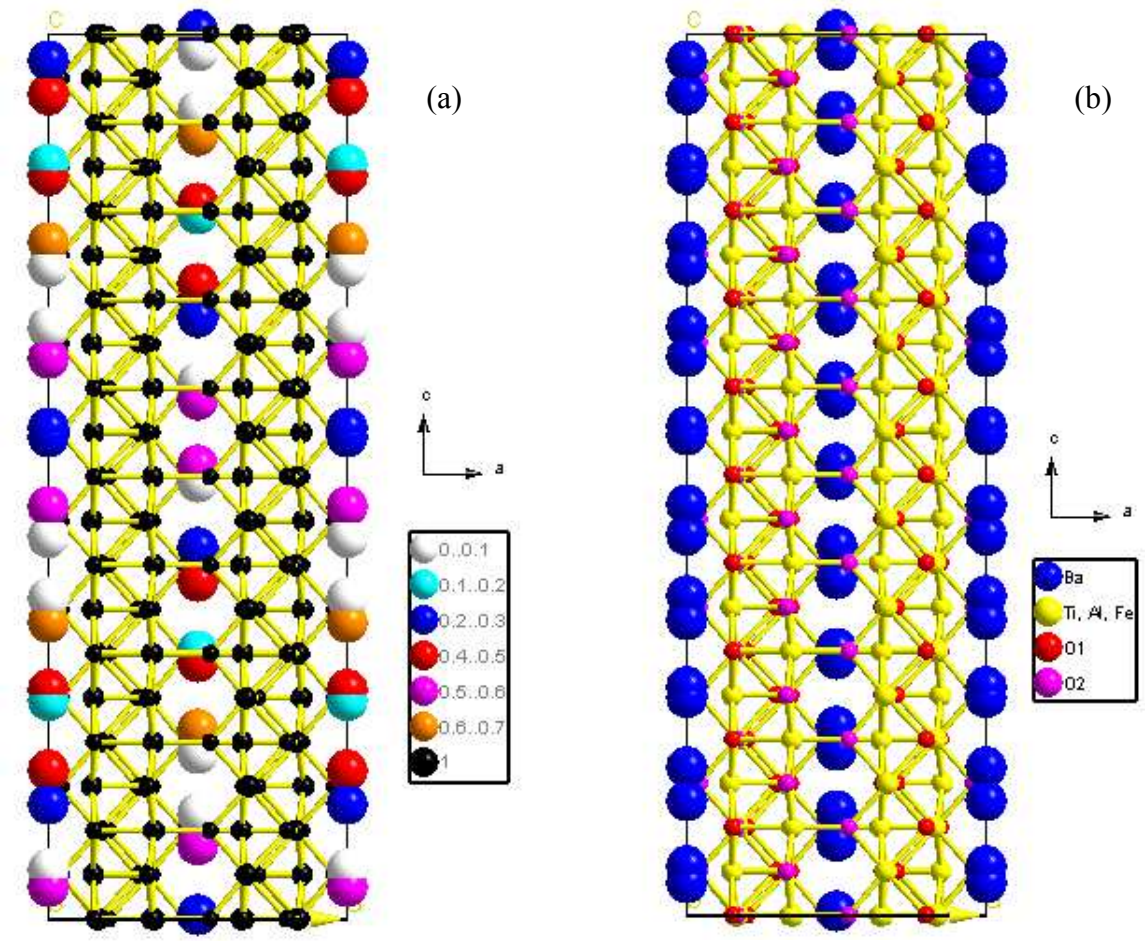


Figure IV.11 : Représentations de la structure modulée résultant de l'affinement de la hollandite de composition réelle $Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$ (microsonde) selon les taux d'occupation indiqués par des couleurs différentes (a) ou la nature des atomes (b). Ces représentations sont données pour une maille axbx10c.

Les affinements structuraux effectués sur un monocristal résultant de la même synthèse mais possédant un rapport Al/Fe différent ou sur un monocristal de composition $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$, reposent aussi sur une structure incommensurable de modulation unidimensionnelle selon la direction des tunnels décrite par cette description de type B. Néanmoins, les modulations d'occupation et de position des atomes Ba diffèrent entre ces affinements, comme l'illustre simplement les coordonnées des vecteurs de modulation q (Tableau IV.10). Quelle que soit la composition du monocristal, le vecteur de modulation ne possède qu'une coordonnée selon l'axe c^*, comprise entre 0,36 et 0,40 (Tableau IV.10). Ces valeurs de q sont relativement semblables à celles trouvées dans la littérature qui décrit la population des cavités par une fonction créneau [8, 13, 15]. Les différentes valeurs du vecteur q que nous avons obtenues, à l'incertitude près de la détermination par diffraction sur monocristal, dépendraient du taux d'occupation des cations dans les tunnels, d'après la littérature. En effet, à une teneur en baryum élevée, correspondrait alors une valeur plus faible de la coordonnée du vecteur de modulation [2, 6, 9, 13, 16].

Tableau IV.10 : Les différents paramètres cristallographiques des monocristaux étudiés extraits par affinement (*indique que la composition donnée est la composition théorique).

Composition déterminée par microsonde	Type d'affinement	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	q (00γ)
$Ba_{1,15}Al_{2,45}Ti_{5,59}O_{16}$	A	9,963	2,932	291,0	0,400
*$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	B	9,939	2,917	288,2	0,400
$Ba_{1,35}Al_{1,09}Fe_{1,10}Ti_{5,68}O_{16}$	B	10,025	2,953	296,8	0,376
$Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$	B	10,003	2,951	295,3	0,364

D'autre part, il semble que le type d'affinement structural (un ou deux sites de Ba) soit déterminé par le taux de baryum plutôt que la nature des ions trivalents. **A l'affinement par 2 sites cristallographiques de baryum (affinement de type A), semble correspondre un taux faible de Ba dans les tunnels**. Par conséquent, les atomes de baryum auraient tendance à occuper davantage soit des positions centrales soit des positions décentrées lorsque le taux de baryum est bas, plutôt que des positions moyennement décentrées. Cette caractéristique résulte probablement de la présence d'un plus grand nombre de lacunes qui permet à certains ions Ba^{2+} d'être entourés de deux lacunes de part et d'autre de leur site adoptant alors des positions centrales. Les ions Ba^{2+} entourés uniquement d'une lacune se déplacent en direction de la lacune en raison de la répulsion électrostatique entre les ions baryum (paragraphe I.2.2.2 du chapitre II, [3, 6, 17]).

Ainsi cette étude sur monocristaux a mis en évidence la structure modulée de la hollandite. Cette dernière est une structure incommensurable avec un vecteur de modulation selon l'axe des tunnels, reposant principalement sur une modulation du taux d'occupation du baryum dans les tunnels avec, par suite, une modulation de position qui affecte aussi légèrement la position des cations de la charpente. Ainsi, une importante distribution des arrangements locaux des atomes de baryum est attendue autour des cations du squelette. Cet ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels (valeur du vecteur de modulation, nombre de sites) semble résulter principalement du taux d'occupation des tunnels plutôt que de la nature des cations C. Par ailleurs, du point de vue de la structure moyenne, la substitution des ions Al^{3+} par les ions Fe^{3+} de plus grand rayon ionique engendre l'augmentation des paramètres de maille, des distances Ti-O des octaèdres sans changer leur distorsion et une augmentation de la distorsion du polyèdre de coordination des ions Ba^{2+}.

I.1.3.3. Interprétation des 'raies larges' observées sur les diffractogrammes sur poudres.

Les 'raies larges' observées à bas angle sur les diffractogrammes de poudre ont été le plus souvent attribuées à une surstructure dans la littérature [1, 14, 18]. Pour vérifier cette attribution, nous avons tenté de les indexer dans le groupe de superespace I4/m(00γ)00 utilisé pour nos monocristaux de hollandite. Comme le montre la Figure IV.12, de nombreuses raies satellites (m≠ 0, indiquées par des 'bâtonnets' en vert) s'ajoutent alors aux raies principales.

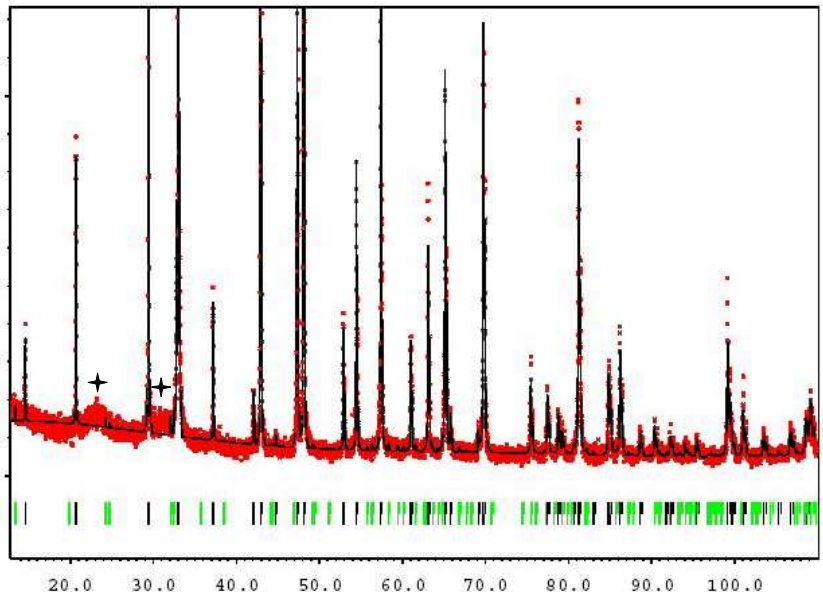


Figure IV.12 : Diagramme de diffraction X de poudre de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (en rouge) avec les raies larges supplémentaires (✦) et diagramme simulé en considérant la structure I4/m (000,38)00 (en noir). Les traits verts indiquent les positions des raies satellites calculées, ceux de couleur noire correspondent aux raies principales. (λ_{Co}=1,789 Å).

Cependant, elles sont de faible intensité ou très proches des raies principales, ce qui peut gêner leur détection notamment aux grands angles où le nombre de raies principales est important. Les raies satellites aux bas angles sont ainsi les plus discernables, ce qui peut expliquer que seules des raies larges situées dans des domaines angulaires compris entre 21,8 et 25° ou entre 30 et 32,5° (λ_{Co}=1,789 Å) [1, 14, 18], approximativement, soient observées aussi bien pour nos échantillons que dans la littérature. Ces deux 'bosses' peuvent être attribuées aux raies satellites d'indexation (101-1) ou (2001) et (211-1) ou (2201), respectivement (Figure IV.13). Néanmoins, d'après les affinements structuraux effectués sur monocristaux, les raies (101-1) et (211-1) sont approximativement dix fois plus intenses que celles (2001) et (2201). Ainsi, **la première et la deuxième bosse ne peuvent correspondre qu'aux raies satellites d'indexation (101-1) et (211-1), respectivement.** Mais ces raies supplémentaires sont tout de même beaucoup plus larges que les raies satellites simulées. Ceci peut résulter d'une distribution des vecteurs de modulation au sein de la céramique ou d'une faible longueur de cohérence des domaines diffractant.

Dans le cadre de la première hypothèse, la distribution des vecteurs q doit être comprise entre 0,38 à 0,45 pour la céramique de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, pour rendre compte de ces bosses par les indexations (101-1) et (211-1) respectivement. De telles distributions ont également été déterminées sur d'autres céramiques de compositions proches des monocristaux étudiés précédemment (Tableau IV.11). Elles semblent vraisemblables d'après les valeurs des vecteurs de modulation déterminées à partir des affinements

structuraux sur monocristaux, qui s'étendent de 0,36 et 0,40 selon leur composition (Tableau IV.10).

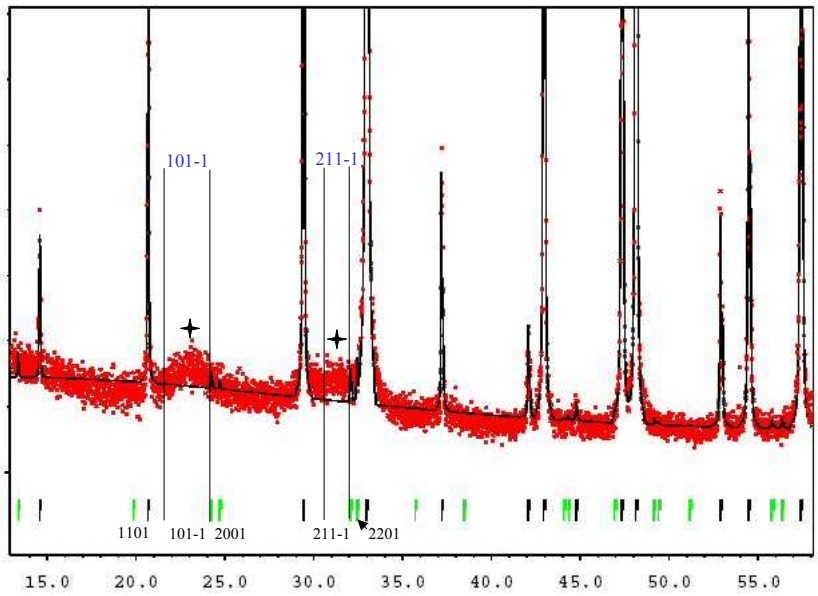


Figure IV.13 : Zoom du diagramme de diffraction X de la Figure IV.12 sur les zones présentant des raies supplémentaires (✦). Les différentes indexations des taches satellites possibles pour justifier de la présence des bosses du diagramme expérimental sont indiquées. (λ_{Co}=1,789 Å).

Tableau IV.11 : Distribution des vecteurs de modulation q rendant compte de la largeur des deux 'bosses' des diffractogrammes de poudre d'indexation (101-1) et (211-1).

Composition	Domaine des vecteurs q
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,38-0,45
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	0,35-0,44
$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	0,32-0,39

Notons que la position centrale de la distribution des vecteurs de modulation semble dépendre du taux d'occupation des cations Ba^{2+} dans les tunnels. En effet, la distribution tend vers des valeurs plus faibles lorsque le taux de baryum augmente pour les Ba-hollandites, ce qui est en accord avec notre explication précédente de l'évolution des valeurs de q déterminées sur monocristaux (Tableau IV.10) et avec nos observations données dans le paragraphe II.2.2. du chapitre III. Néanmoins, l'interprétation des 'bosses' considérée ici, révèlerait une importante inhomogénéité des céramiques, en ce qui concerne le taux d'occupation des cations dans les tunnels. En effet, selon le modèle simple de Mijlhoff [16], décrivant la distribution des cations A dans les tunnels par une onde modulation en créneaux (Figure IV.14), en supposant qu'il est impossible d'avoir 2 lacunes consécutives le long d'un tunnel pour des raisons de stabilité structurale, le taux de baryum x est donné par 2(1-1/m), avec m la [2]demi-période de l'onde de

[2]Une ambiguïté sur la définition même du vecteur de modulation et par suite sur celle de m existe dans la littérature. Elle repose sur la détermination de sa valeur à partir des clichés de diffraction, en particulier à partir

modulation donnée par 1/q (paragraphe I.2.2.3. du chapitre II). Une telle dispersion des vecteurs de modulation q engendrerait alors une variation du taux de baryum de 1,1 à 1,36, c'est à dire sur tout le domaine de composition des hollandites (Tableau III.6), ce qui paraît tout de même peu probable. En effet, une telle inhomogénéité de composition aurait été détectée au cours des différentes analyses par microsonde électronique.

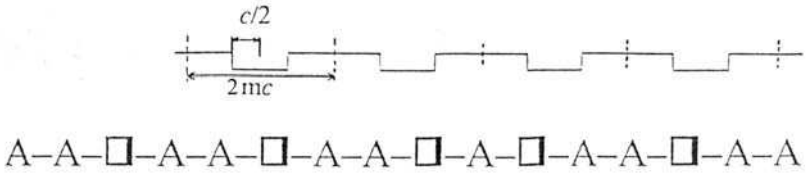


Figure IV.14 : Onde de modulation en créneaux déterminant le remplissage des sites A [16].

Si l'on considère maintenant la deuxième hypothèse pour rendre compte de la largeur des 'raies larges' de diffraction, celle-ci peut résulter d'une faible longueur de cohérence des domaines ordonnés, comme l'illustre la relation générale de Scherrer. Elle est donnée par l'équation (IV.2), où D est la dimension des cristallites ou domaine de cohérence (en mètres), K le facteur de forme, généralement pris égal à 0,9, λ la longueur d'onde de $K_{\alpha 1}$ de l'anti-cathode (mètres), β la largeur intégrale du à l'effet de taille (c'est-à-dire la largeur d'un rectangle possédant la même surface, exprimée en radians) et θ la position de la raie. β est déterminée par déconvolution de ces raies de diffraction en utilisant le logiciel Winplotr, afin d'éliminer la contribution de la largeur instrumentale. Ainsi la longueur de cohérence est estimée, approximativement, sur les deux compositions présentant les bosses de plus forte intensité, $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, à 30 Å.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Pour les autres compositions, notamment $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ou $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, l'imprécision sur la largeur est trop importante pour en déduire une longueur de cohérence fiable, en raison de la très faible intensité des bosses. Par conséquent, l'ordonnancement s'étendrait uniquement sur quelques dizaines d'Angstrœms, ce qui est de l'ordre de grandeur reporté dans la littérature [13]. **Ainsi, la largeur des raies satellites observées sur les diffractogrammes de poudre résulte probablement de la taille des domaines ordonnés, tout du moins en partie. Une faible inhomogénéité de composition ne peut cependant pas être exclue mais il paraît peu raisonnable de penser que la dispersion de composition soit la seule responsable de la largeur des raies satellites.**

---

de la raie principale d'indexation (002), qui a engendré des valeurs du vecteur q reportée soit à partir de c^* ou $2c^*$. C'est pourquoi, par souci d'autocohérence, le modèle de Mijlholff a été légèrement modifié (facteur 2) (voir également paragraphe I.2) [8, 16].

Par conséquent, les 'raies larges' observées aux bas angles sur les diffractogrammes sur poudre de la hollandite, en plus des raies principales, résultent effectivement de l'ordonnancement des cations-lacunes à une plus grande échelle que la structure de base. Elles peuvent être indexées dans le groupe de superespace I4/m(00γ)00. Leur position dépend principalement du taux d'occupation des tunnels et vraisemblablement peu de la nature des cations C. Par ailleurs, leur largeur importante résulte principalement de la faible taille des domaines sur lesquels cet ordonnancement a lieu, estimée à quelques dizaines d'Angstræms. Pour mesurer plus précisément l'étendue de cet ordonnancement, les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission.

I.2. Microscopie électronique en transmission et diffraction électronique

Les observations en microscopie électronique à transmission (MET) et en diffraction électronique (SAED, Selected Area Electron Diffraction) ont été conduites essentiellement sur la céramique hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, afin de caractériser l'ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels. Une seconde composition ($Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$) a été étudiée pour évaluer l'influence de la nature des cations trivalents sur cette mise en ordre. Cette étude a été effectuée en collaboration avec M. Mazerolles du centre d'études de chimie métallurgique (UPRCNRS 2801).

I.2.1. Caractérisations de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$

Le diagramme de diffraction électronique d'un cristal de cette céramique correspondant à l'axe de zone [010] (Figure IV.15) montre des spots satellites d'intensité égale, de part et d'autre de chaque tache de Bragg, parallèlement à l'axe c^*. Ces taches satellites s'indexent parfaitement par les 4 indices (h,k,l,±1) dans le groupe (3+1)D de superespace I4/m(00γ)00 avec γ=0,40, le signe dépendant de leur position par rapport à la tache principale, en parfait accord avec notre affinement structural du monocristal de même composition (Tableau IV.4). En effet, les taches satellites étant situées le long de l'axe c^*, le vecteur de modulation ne possède qu'une seule coordonnée selon la direction 001, qui peut alors être déduite directement du cliché de diffraction comme étant le double du rapport de la distance d_{002} (0,146 nm) et de la distance séparant le premier spot de la tache centrale et elle-même (0,728 nm) (Figure IV.15). Le facteur 2 provient du fait que la tache d'indexation 001 est éteinte d'après les règles d'extinction du groupe I4/m. Le vecteur q ainsi déterminé est ainsi égal à $0,40c^*$, soit $\frac{2}{5}c^*$. D'après le modèle de Mijlhoff [16], le taux de baryum est ainsi de 1,2 (=2(1-q) [16]), à l'échelle de 500 nm (taille moyenne de la zone ayant fourni la diffraction), en bon accord avec la composition nominale et déterminée par microsonde électronique (x = 1,16), étant donnée l'incertitude de mesure. De plus, la multiplicité de la séquence est ainsi égale à 5, correspondant au nombre de sites sur lesquels s'étend la

séquence cation A-lacune □. Par conséquent, la distribution des cations A le long du tunnel correspond à -[A-A-□-A-□]-, en total accord avec les travaux antérieurs [13, 14].

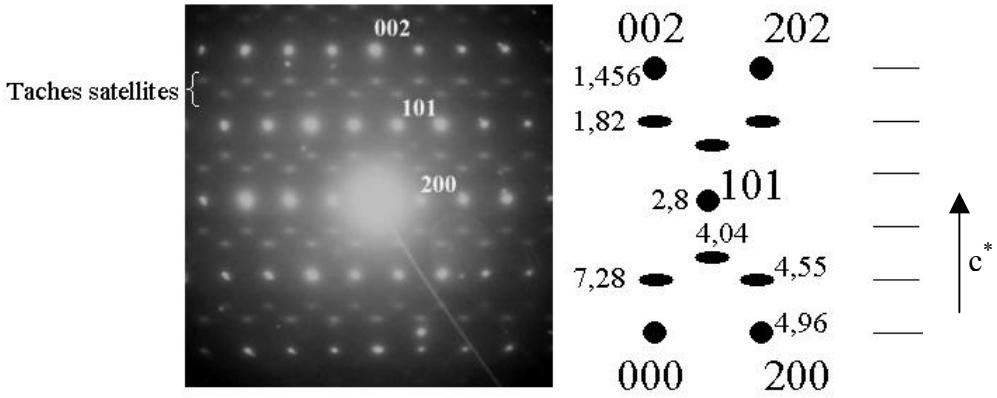


Figure IV.15 : Diagramme de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone [010] de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. A droite de ce diagramme sont indiquées l'indexation des taches principales et les distances (Å) séparant la tache centrale (000) et des autres taches.

Par ailleurs, ces spots diffus possèdent une forme d'ellipsoïde allongée dans le plan perpendiculaire à l'axe c^* indiquant **un ordonnancement des cations Ba^{2+} de dimension intermédiaire 1D/3D** [19] (Figure IV.15). En effet, un ordre unidimensionnel correspondant uniquement à un ordonnancement des cations Ba^{2+} et des lacunes dans la direction des tunnels, sans corrélation entre les différents tunnels, se traduirait par des plans diffus perpendiculaires à l'axe c^* dont la projection sur un diagramme de diffraction serait une droite (la transformée de Fourier d'une droite est un plan, voir paragraphe I.2.2.3 du chapitre II). De plus, une mise en ordre tridimensionnelle reposant sur une corrélation à la fois au sein des tunnels et entre eux conduirait à des taches de Bragg bien définies (forme ronde d'intensité forte). Par conséquent, l'ordonnancement observé semble intermédiaire, impliquant **une interaction de courte portée entre les tunnels.** La présence de diffusion est observée dans quasiment tous les plans de diffraction étudiés, ce qui peut laisser penser à un début de mise en ordre tridimensionnelle.

Pour évaluer l'étendue de cet ordonnancement, des images haute résolution (HR) ont été enregistrées sur cette céramique, mais selon un plan correspondant à un axe de zone [13-3] (Figure IV.16 a) car il n'a pas été possible d'obtenir d'images pour le plan précédent [010] en raison des distances selon l'axe c, inférieures à la résolution du microscope. Cette image HR montre un contraste de modulation supplémentaire par rapport au réseau de base, ce qui suggère une mise en ordre supplémentaire. En considérant le module de la transformée de Fourier de cette image, une diffraction (appelé dans ce cas un spectre de puissance) est calculée sur une surface de 20x20 nm (Figure IV.16 b). Ce diagramme révèle de la diffusion aux mêmes positions que la diffraction enregistrée sur une zone de 500 nm de diamètre (Figure IV.16 c). Ce diagramme expérimental de diffraction électronique montre, comme le précédent (Figure IV.15), une diffusion importante et localisée mais cette fois-ci, avec une

variation dans l'intensité des spots satellites. Cette différence d'intensité peut résulter de l'observation simultanée de spots du premier et du second ordre ou du fait que l'axe c selon lequel l'ordonnancement a lieu n'est pas contenu dans le plan d'observation.

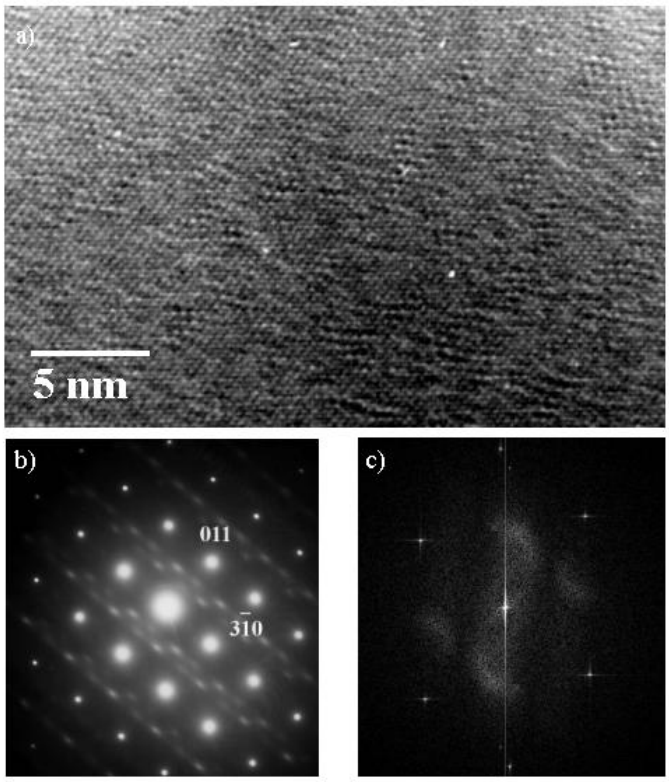


Figure IV.16 : (a) Image haute résolution , (b) diagramme de diffraction électronique et (c) spectre de puissance issu de a du plan d'axe de zone [13-3] de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

Une image HR 'calculée' de la modulation, représentée par la Figure IV.17 b, est obtenue par soustraction de l'image HR expérimentale (Figure IV.17 d) de la contribution de la structure de base (Figure IV.17 a) reconstruite uniquement à partir des taches principales de la diffraction calculée (Figure IV.16 c). Cette image 'différence' révèle la modulation responsable de la diffusion sur le cliché de diffraction calculé. Sa binarisation montre très nettement de petits clusters de taille comprise entre 2 et 5 nm (Figure IV.17 c), que nous retrouvons sur l'image HR expérimentale. Ces petits clusters correspondent à des mises en ordre locales de la structure de faible portée. La taille de ces clusters est en accord avec la taille moyenne des domaines ordonnés déterminée à partir de la largeur des raies satellites observées par diffraction X sur poudre.

Par conséquent, l'ordonnancement s'effectue essentiellement le long de l'axe des tunnels (1D) avec, néanmoins, une forte corrélation entre les tunnels dans des domaines localisés (3D) de quelques dizaines d'angstræms. Pour confirmer la dimension 1D/3D de l'ordonnancement, des modélisations sont à envisager.

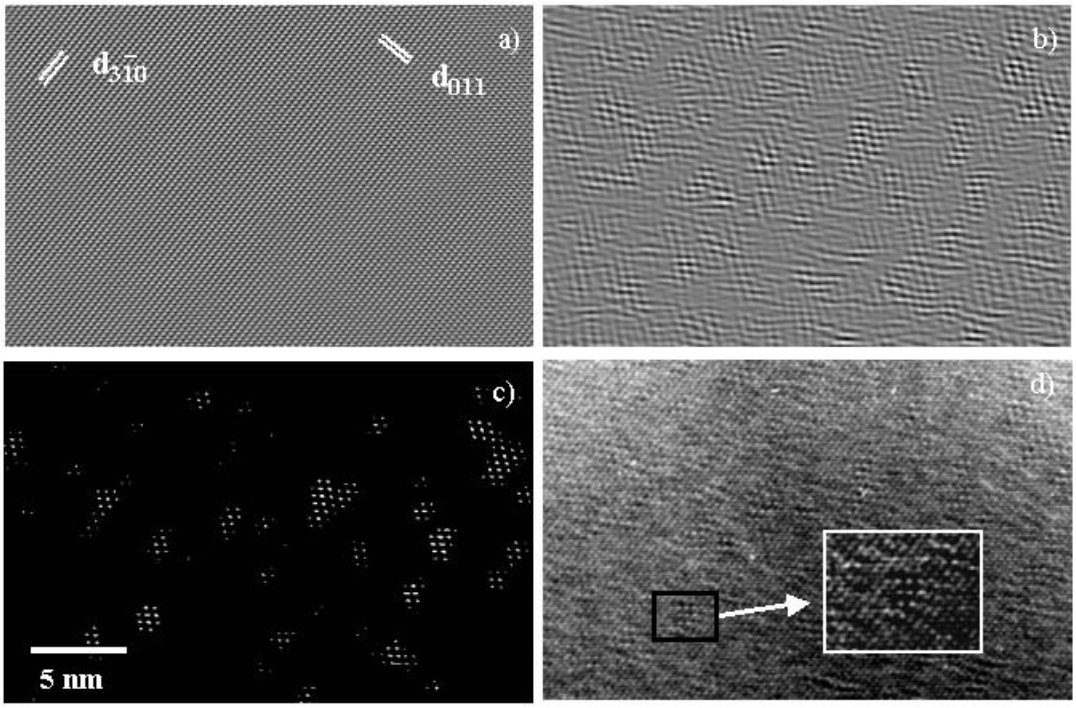


Figure IV.17 : (a) Structure de base reconstruite par transformée de Fourier inverse en utilisant des masques ne contenant que les taches principales du diagramme calculé de la Figure IV.16 c. (b) Image obtenue en soustrayant l'image (a) de l'image expérimentale (d). (c) Image binaire de (b). Le rectangle indique un agrandissement d'une zone de l'image expérimentale (d).

I.2.2. Influence de la nature des cations trivalents

La céramique hollandite de composition $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a été étudiée pour comparer son ordonnancement à celui de la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ car une certaine influence de la nature des cations trivalents sur la dimension de la mise en ordre est notée dans la littérature [2, 6, 8, 15, 20, 21] (paragraphe I.2.2.3 du chapitre II). Les diagrammes de diffraction électronique de cette céramique sont très semblables à ceux de la composition précédente dans l'ensemble des plans observés. Néanmoins, ils ne présentent pratiquement pas de diffusion diffuse et les spots supplémentaires sont parfaitement définis (de forme ronde) révélant **une mise en ordre plus poussée, sans doute de dimension 3D**, comme l'illustre la Figure IV.18. Cette observation est en parfait accord avec l'évolution des raies satellites larges, détectées sur les diagrammes de poudre (figure III.16. du chapitre III) que nous avons interprété comme résultant du *déplacement vers des positions décentrées des cations trivalents au sein de leur octaèdre*, qui crée ainsi d'importants dipôles réduisant la répulsion électrostatique entre les atomes de baryum localisés dans des tunnels voisins. En effet, ce déplacement, étant d'autant plus grand que les cations sont petits, est plus marqué pour les ions Al^{3+} par rapport aux ions Fe^{3+} (aide mémoire), ce qui résulte en une plus forte capacité d'écrantage entre les tunnels et donc en un ordre plutôt unidimensionnel pour la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

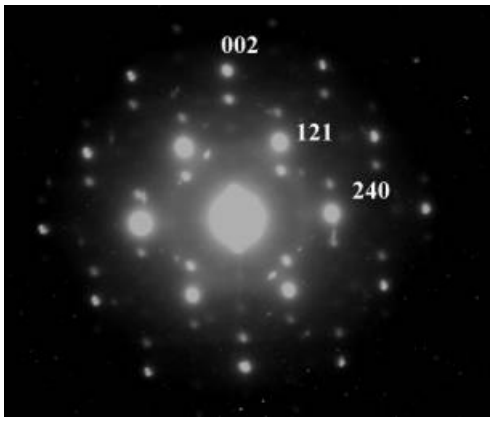


Figure IV.18 : Diagramme de diffraction électronique du plan d'axe de zone [2-10] de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

Par conséquent, la nature du cation C dans la hollandite influe aussi sur l'ordonnancement (étendue, dimension 1D/3D) des cations Ba^{2+} dans les tunnels de la structure.

Par conséquent, ces études ont montré que la structure de la hollandite est une structure modulée unidimensionnelle décrite par le groupe de superespace I4/m(00γ)00. Cette modulation repose principalement sur une modulation du taux d'occupation et de position du baryum dans les tunnels qui affecte légèrement la position des cations de la charpente. Cet ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels résulte principalement du taux d'occupation des tunnels plutôt que de la nature des cations C. Néanmoins, la nature des cations C influerait, tout de même, sur l'étendue et la dimension 1D/3D de cet ordre. En effet, sur des domaines localisés, de faible étendue (quelques dizaines d'angstræms), l'ordonnancement résulte également des interactions des cations Ba^{2+} entre les tunnels et non seulement à l'intérieur des tunnels. Ainsi une telle structure va présenter une importante distribution des environnements locaux, en particulier des cations du squelette, que nous allons par la suite caractériser. D'autre part, du point de vue de la structure moyenne, cette étude à également montré que la substitution partielle ou totale des ions Al^{3+} par les ions Fe^{3+} de plus grand rayon ionique engendre une augmentation des paramètres de maille et par suite de la taille des tunnels résultant de l'augmentation des distances Ti-O des octaèdres. La distorsion du polyèdre de coordinence des cations Ba^{2+} est également plus forte alors que celle des octaèdres des cations Ti/C est inchangée.

I.3. Etude de l'environnement local dans la hollandite

I.3.1. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de déterminer l'environnement local des noyaux de spin nucléaire I non nul en étudiant l'interaction du moment magnétique

μ de ces noyaux avec leur environnement. Le principe de cette technique est d'étudier les transitions entres les niveaux d'énergie du spin nucléaire d'un système quelconque placé dans un champ magnétique qui lève la dégénérescence des états de spin par effet Zeeman. L'écart d'énergie entre deux niveaux consécutifs caractérisés par m_I et m_I+1 (m_I nombre quantique) est (à ħ près) la fréquence de Larmor, caractéristique propre à chaque noyau. S'ajoutent à cette fréquence des corrections dues aux interactions du moment magnétique nucléaire avec son environnement électronique (écrantage électronique, interaction dipolaire magnétique,…) qui vont déplacer la résonance en fonction de l'environnement du noyau: c'est le déplacement chimique. Ainsi à chaque espèce chimique différente du noyau est associé un déplacement chimique. Le principe de cette technique ainsi que les différentes interactions du noyau avec son environnement, sont détaillés dans l'annexe VII. L'application directe de cette technique à des matériaux polycristallins (notre cas ici) peut conduire à des spectres larges et non résolus à partir desquels il peut être difficile d'extraire des informations structurales, en raison de l'anisotropie des différentes interactions nucléaires. En outre, l'interaction quadrupolaire pour les noyaux de spin >1/2, provenant du couplage entre le moment quadrupolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique créé par l'environnement, peut élargir fortement les raies, si les sites sont suffisamment distordus. C'est pourquoi, il est obligatoire d'utiliser la RMN avec rotation de l'échantillon à l'angle magique (-54,74° par rapport au champ magnétique extérieur), appelée MAS (Magic Angle Spinning) qui permet d'éliminer les interactions anisotropes au premier ordre et ainsi de réduire la largeur des raies. Néanmoins, les effets au second ordre qui doivent être considérés lorsque l'interaction quadrupolaire est suffisamment grande (cas de ^{27}Al), ne sont que moyennés. C'est pourquoi, nous avons alors recours à une technique plus sophistiquée à deux dimensions, dite de haute résolution : la RMN MQ-MAS (acronyme de RMN Multi-Quanta Magic Angle Spinning). Cette technique permet de séparer les interactions quadrupolaires des interactions isotropes. Le principe de ces deux techniques MAS et MQMAS est également détaillé dans l'Annexe VII.

Parmi les différents échantillons de hollandite que nous avons étudiés, de formule générale $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ avec C=Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, seuls les ions diamagnétiques dont les noyaux sont à spin non nul peuvent être sondés en RMN, ils sont reportés dans le Tableau IV.12. D'après la valeur élevée de leur rapport gyromagnétique γ et/ou leur forte abondance naturelle, les noyaux ^{27}Al, ^{17}O, ^{133}Cs et $^{69/71}$Ga sont de grande sensibilité pour la RMN. Par contre, la RMN des noyaux Ba et Ti est délicate en raison de leur faible valeur γ, de leur abondance isotopique et de leur fort moment quadrupolaire, ce qui conduit à des signaux peu intenses et larges. C'est pourquoi, d'après ces considérations et la composition chimique de nos différents échantillons, l'essentiel de notre étude structurale par RMN porte sur le noyau ^{27}Al. Toutefois, quelques résultats concernant la RMN du ^{133}Cs, ^{17}O (avec enrichissement isotopique), $^{47/49}$Ti et $^{69/71}$Ga sont également présentés par la suite ou dans l'annexe IV.

Tableau IV.12 : Noyaux de la hollandite observables en RMN et leurs principales caractéristiques : ν (fréquence de Larmor, pour un champ statique B_0=11,74 T), Q (moment quadrupolaire) et γ (rapport gyromagnétique).

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)	ν (MHz)	Q (barn=10^{-24} cm^2)	γ (10^7)
^{27}Al	5/2	100	130,287	0,150	6,9761
^{47}Ti	5/2	7,4	28,184	0,29	1,5105
^{49}Ti	7/2	5,4	28,191	0,24	1,5109
^{133}Cs	7/2	100	65,585	-0,003	3,5338
^{135}Ba	3/2	6,59	49,670	0,20	2,6765
^{137}Ba	3/2	11,2	55,566	0,30	2,9940
^{69}Ga	3/3	60,4	120,016	0,168	6,4387
^{71}Ga	3/2	39,9	152,476	0,106	8,1810
^{17}O	5/2	0,037	67,784	-0,026	3,6280

Cette étude se développe selon trois axes :

- Environnement local des cations des sites octaédriques (Al/Ti/Ga).
- Environnement local des cations dans les tunnels (Ba/Cs)
- Etude des différents types d'oxygène de la structure.

Ces expériences de RMN ont été effectuées en collaboration avec T. Charpentier du Service de Chimie Moléculaire du CEA Saclay.

I.3.1.1. Environnement local des cations du squelette

Seule la RMN MAS de l'aluminium 27 est décrite par la suite. Les premières études du titane et du gallium sont exposées dans l'annexe IV. Elles ont principalement montré que les noyaux ^{47}Ti et ^{49}Ti n'étaient pas adaptés pour une étude structurale, étant données la forte distorsion de leurs sites et la faible sensibilité de ces noyaux, ce qui n'est pas le cas du gallium.

Différents échantillons de type Ba-Al-, (Ba,Cs)-Al/Fe-, (Ba,Cs)-Al/Ga-hollandites, ont été étudiés afin de déterminer l'influence de la substitution partielle des ions Al^{3+} par les ions Fe^{3+} ou Ga^{3+}, du taux d'occupation des tunnels et de l'incorporation du césium sur l'environnement local des ions Al^{3+} de la structure hollandite.

- *Les Ba-Al hollandites*

Premièrement, les compositions relativement simples $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$, c'est à dire ne comprenant à la fois qu'un seul type de cation dans les tunnels (Ba^{2+}) et d'ion trivalent (Al^{3+}), ont été caractérisées par RMN MAS de ^{27}Al.

Tout d'abord, le signal RMN MAS de ^{27}Al de $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est situé autour de -7 ppm (Figure IV.19), en accord avec la littérature [22], correspondant à la gamme des déplacements chimiques δ des ions aluminium localisés dans un environnement octaédrique (Tableau IV.13). Cela n'est pas surprenant étant donnée la structure de la hollandite dans laquelle le seul site susceptible d'accueillir les ions Al^{3+} est octaédrique. Par ailleurs, ce signal

présente un épaulement vers –3 ppm, qui peut résulter soit d'une forte interaction quadrupolaire, soit de l'existence de deux sites d'aluminium. Afin de déterminer l'origine de cet épaulement, une expérience 3Q-MAS de ^{27}Al, reposant sur le couplage de l'excitation triple quanta de la transition 3/2↔-3/2 et de la transition centrale 1/2↔-1/2 (Annexe VII), a été réalisée (Figure IV.21).

Tableau IV.13 : Gamme de déplacement chimique des signaux relatifs aux ions Al^{3+} selon leur coordinence dans les oxydes [23, 24].

Coordinence	Al(4)	Al(5)	Al(6)
δ (ppm)	50 à 80	25 à 40	-10 à 15

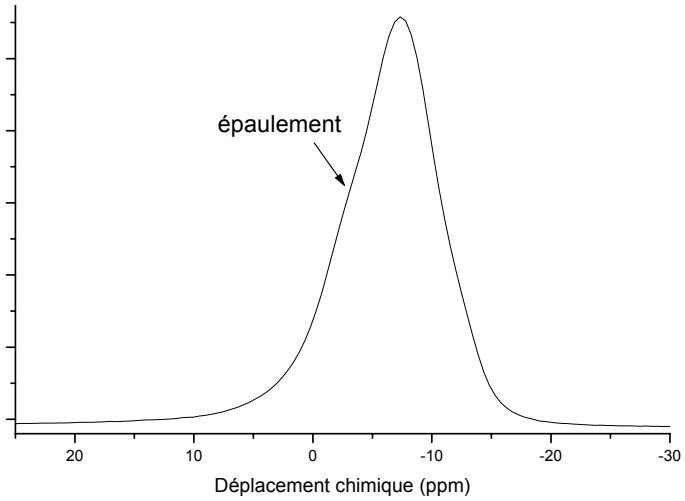


Figure IV.19 : spectre RMN MAS de ^{27}Al de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (B_0 =11,75 T, ν_R = 31500 Hz). La référence de déplacement chimique est une solution 1M $AlCl_3.6H_2O$ (0 ppm).

Avant de le commenter, nous allons donner d'abord quelques notions générales sur un spectre 2D de ^{27}Al nécessaires à la bonne compréhension de la Figure IV.21. Après traitement, le spectre MQ-MAS à deux dimensions corrèle une dimension identique à la dimension observée en RMN MAS (dimension MAS) et une dimension appelée isotrope selon laquelle la largeur quadripolaire des signaux est éliminée. Par conséquent, selon cette dernière dimension la largeur du signal ne reflète que la distribution de sites. Sont également représentées sur un spectre 2D, les directions de déplacement chimique constant (appelée ligne de distribution de déplacement quadrupolaire, d'équation y=10/31.x [25]) et de constante quadrupolaire constante (dite ligne de distribution de déplacement chimique, d'équation y=-17/31.x [25]). Ces droites représentent les directions selon lesquelles le spectre va s'étirer dans le cas de distribution. Ainsi, deux sites de déplacements chimiques isotropes identiques, différant par leur constante quadrupolaire, vont se positionner le long de la droite 'distribution de déplacement quadrupolaire', et inversement pour la droite 'distribution de déplacement chimique' (Figure IV.21). Par ailleurs, le déplacement isotrope δ_{iso} et le terme quadrupolaire P_Q des différents sites, sont reliés, pour la RMN 3Q-MAS de ^{27}Al, aux

positions des centres de gravité dans la dimension isotrope (δ_1) et la dimension MAS (δ_2) par les équations (IV.3). Le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) reflète l'environnement immédiat des noyaux (sa coordinence) et le terme P_Q décrivant l'interaction quadrupolaire provenant du couplage entre le moment quadrupolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique créé par les charges environnantes, est sensible à sa coordinence et à sa symétrie.

$$\delta_{iso} = -\frac{31}{27}\cdot\delta_1 + \frac{10}{27}\cdot\delta_2$$

$$P_Q = C_Q \cdot \sqrt{\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)} = 40\pi \cdot \sqrt{\left(-\frac{155}{36}\cdot\delta_1 - \frac{85}{36}\cdot\delta_2\right)}\cdot\frac{\upsilon^2}{10^6} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

où η le facteur d'asymétrie du gradient de champ électrique. Ainsi deux paramètres moyens pour caractériser l'environnement des ions Al^{3+} sont déterminés. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas de déterminer directement la proportion relative des différents sites, compte tenu de la forte dépendance de l'efficacité de la séquence MQ-MAS en fonction de la valeur de l'interaction quadrupolaire (Figure IV.20) [25]. Néanmoins, la prise en compte de ce profil lors du traitement des spectres peut rendre cette méthode quantitative, à quelques % près.

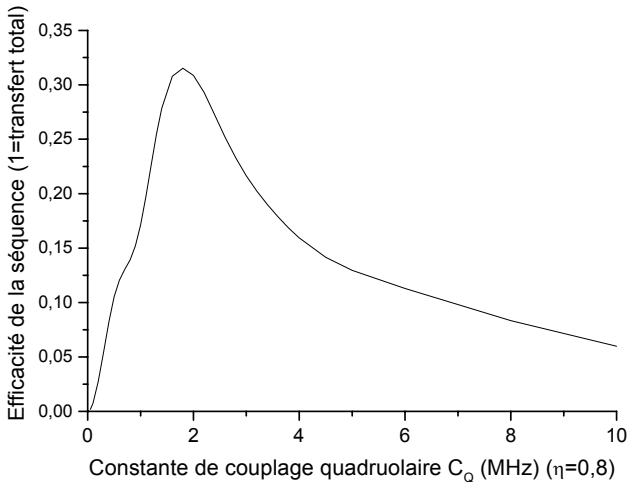


Figure IV.20 : Evolution de l'efficacité de la séquence 3Q-MAS en fonction de la constante de couplage quadrupolaire pour un spin 5/2.

Le spectre RMN 3Q-MAS de ^{27}Al de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Figure IV.21) et sa projection selon la dimension isotrope (Figure IV.22b) révèlent, nettement, l'existence d'au moins deux sites A et B, ce qui permet d'éliminer directement l'hypothèse de l'interaction quadripolaire à l'origine de l'épaulement du signal RMN MAS (Figure IV.19). Notons que Whittle et al. ont également observé plusieurs sites pour les ions Al^{3+} sur une hollandite de composition $Ba_{0,95}Cs_{0,25}Al_{2,15}Ti_{5,85}$ [26]. Pour extraire les paramètres de nos différents sites (le déplacement chimique isotrope δ_{iso} et la constante quadripolaire C_Q), le spectre 2D a été affiné en considérant pour chaque site une forme de raie résultant d'une distribution gaussienne du déplacement isotrope et de la constante quadrupolaire (Figure

IV.21, Figure IV.22). Il a été alors absolument nécessaire d'introduire un troisième site (site C) pour reproduire la traînée du signal expérimental vers les valeurs négatives dans la dimension isotrope (Figure IV.22b). Les caractéristiques C_Q, δ_{iso} et la proportion relative des trois sites A, B et C sont indiquées dans le Tableau IV.14.

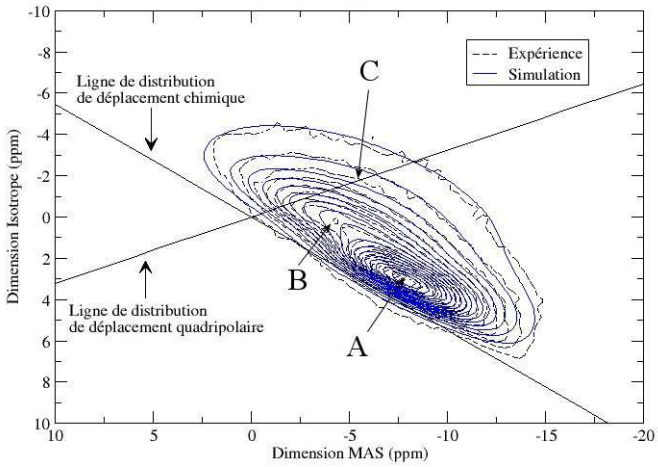


Figure IV.21 : Spectre 3Q-MAS de ^{27}Al de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et sa simulation (B_0=11,75 T, ν_R=31500 Hz). Les lignes de contour sont tracées sur des niveaux ayant une intensité variant de 10 à 100%, tous les 5%. Trois sites peuvent être différenciés : site A, B et C.

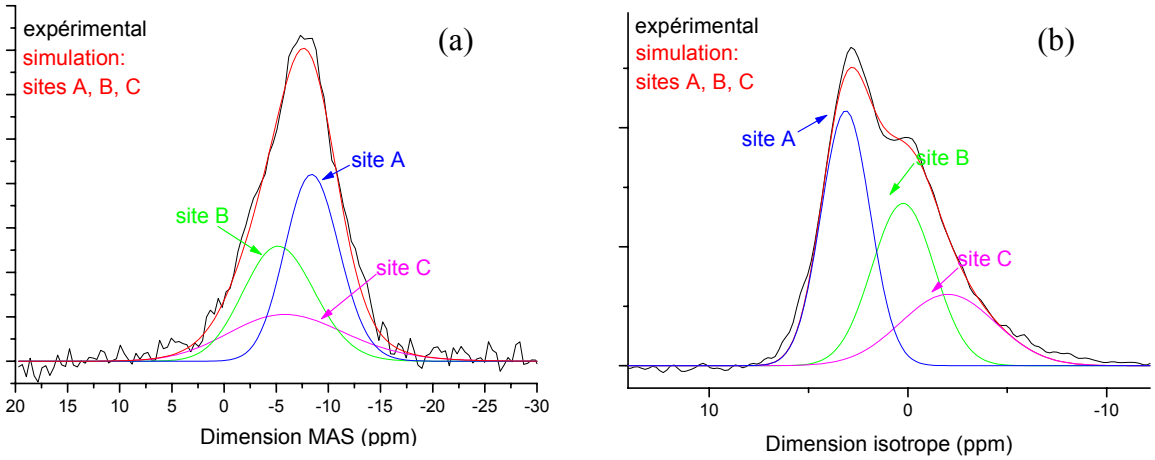


Figure IV.22 : Simulations des projections dans la dimension MAS (a) et isotrope (b) du spectre 3Q-MAS de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (B_0=11,75 T, ν_R=31500 Hz)

Ces trois sites, en proportion similaire, dans la limite de l'incertitude estimée à 2-3%, diffèrent par leur déplacement chimique isotrope et leur interaction quadrupolaire, comme le montrent également les droites de distribution de déplacement chimique et quadrupolaire (Figure IV.21). Néanmoins, leurs déplacements chimiques isotropes sont, tous, caractéristiques d'ions Al^{3+} situés dans des sites octaédriques (Tableau IV.13). D'autre part, ces 3 sites possèdent des constantes de couplage quadrupolaire élevées pour des ions en coordinence 6, indiquant que ces sites sont fortement distordus. **Ainsi, trois sites**

octaédriques de forte distorsion sont mis en évidence pour les ions Al^{3+} dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, dans des proportions similaires.

Tableau IV.14 : Caractéristiques RMN et proportion relative des trois sites A, B et C des ions Al^{3+} dans différents hollandites, extraites de la simulation des spectres 2D: δ_{iso} est exprimé en ppm, P_Q et C_Q en MHz et la proportion relative en %. Les valeurs σ indiquées entre parenthèses représentent approximativement la demi-largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées. Le facteur d'asymétrie η est pris égal à 0,8. Les échantillons 1, 2, 3 correspondent aux compositions $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, respectivement[3].

matériau	Site A				Site B				Site C			
	δ_{iso} (σ)	P_Q	C_q (σ)	%	δ_{iso} (σ)	P_Q	C_q (σ)	%	δ_{iso} (σ)	P_Q	C_q (σ)	%
1	-6,8 (2,2)	2,2	2,0 (0,4)	37	-2,2 (2,8)	2,9	2,7 (0,4)	33	0,1 (4,2)	4,2	3,8 (0,5)	30
2	-6,9 (1,9)	2,3	2,05 (0,5)	27	-1,8 (3)	2,9	2,6 (0,7)	46	2,5 (4)	3,5	3,2 (0,9)	27
3	-7,5 (2,4)	2,4	2,2 (0,5)	36	-2,4 (3)	3,2	2,9 (0,7)	43	2,5 (4)	4,3	3,9 (0,9)	21

Ces différents sites ne peuvent provenir que d'environnements locaux différents pour ces ions Al^{3+} au sein de la structure quadratique de la hollandite qui ne possède qu'un seul type de site cristallographique octaédrique occupé (paragraphe I.1). Cette différence d'environnement local peut avoir deux origines possibles:

- *Hypothèse 1*: Les sites des tunnels n'étant pas entièrement occupé, les ions Al^{3+} peuvent posséder un nombre différent d'ions Ba^{2+} dans leur proche environnement selon le nombre de lacunes à proximité.
- *Hypothèse 2* : la présence d'ions Al^{3+} et Ti^{4+} dans les octaèdres voisins reliés par les arêtes ou les sommets. La distribution des ions Al^{3+} et Ti^{4+} dans les sites octaèdriques a toujours été supposée homogène dans les études structurales antérieures sur la hollandite mais jamais démontrée. Dans cette hypothèse, les distances Ti/Al-Ti/Al étant les plus faibles selon la direction c de la structure, correspondant à l'enchaînement des octaèdres par arêtes, trois configurations différentes peuvent exister selon cette direction: Ti-Al^*-Ti, Al-Al^*-Ti ou Al-Al^*-Al (Al^* représentant le noyau sondé), pouvant correspondre aux 3 sites observés. Néanmoins, étant donné le faible rapport Al/Ti de la hollandite, cette attribution ne peut vraisemblablement pas expliquer les proportions relatives similaires de ces sites.

Par conséquent, l'existence des ces trois sites résultent vraisemblablement de l'arrangement des cations Ba^{2+} autour des ions Al^{3+}. Pour confirmer cette hypothèse, le signal de ^{27}Al a été acquis pour la composition $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ dont la teneur en baryum est supérieure à celle de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. La comparaison des projections MAS et isotropes des spectres 3Q-MAS de ^{27}Al entre ces deux hollandites montre une proportion plus importante du site B pour la hollandite $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ (Figure IV.23), en accord avec notre attribution de l'existence de ces différentes sites des ions Al^{3+}.

Avant de tenter d'identifier précisément ces différents sites, nous allons tout d'abord étudier des compositions plus complexes pour déterminer l'influence de l'incorporation des

[3] La quantification des différents sites sur la hollandite $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ est en cours.

ions Fe^{3+} (ou Ga^{3+}) et Cs^{+} sur les environnements locaux des ions Al^{3+}, et notamment sur leur nombre.

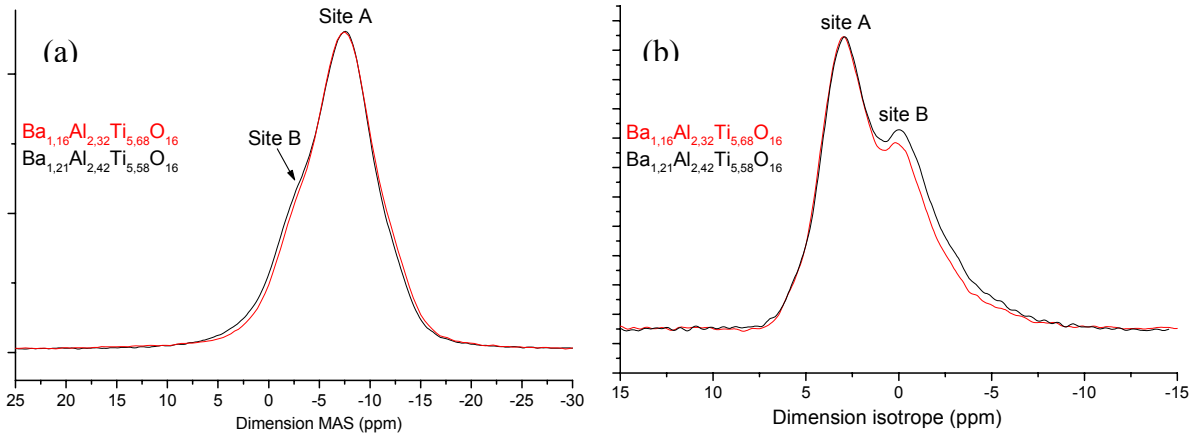


Figure IV.23 : Projections dans la dimension MAS (a) et isotrope (b) du spectre 3Q-MAS des hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ (B_0=11,75 T, ν_R=12500 Hz)

➢ *Les (Ba, Cs)-(Al,Fe)-hollandites*

Avant d'étudier la composition de référence retenue par le CEA $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, nous avons tout d'abord caractérisé la Ba-hollandite correspondante (taux d'occupation des tunnels et rapport Al/Fe identique) de composition $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, ne comportant ainsi qu'un seul type d'ions dans les tunnels.

Le spectre ^{27}Al RMN MAS de ce dernier matériau montre un large signal s'étalant de +70 à –50 ppm (Figure IV.24). Il est constitué d'un pic principal large (environ 50 ppm) vers –6,4 ppm et d'un second signal de plus faible intensité centré autour de +35 ppm, désigné par 'signal 2' sur la Figure IV.24. Etant donnée la largeur du pic principal, les 3 sites A, B et C détectés précédemment pour les Ba-Al hollandites ne peuvent être mis en évidence sur le spectre présent. Ce fort élargissement du signal résulte de la présence d'ions Fe^{3+} paramagnétiques ($3d^5$) dans le voisinage des ions Al^{3+}, dont le spin électronique peut interagir avec le spin nucléaire des noyaux aluminium, comme l'illustre l'augmentation progressive de la largeur du signal en fonction du rapport Fe/Al pour différentes compositions de Ba-Al/Fe hollandites (Figure IV.24). Bien que l'effet des ions paramagnétiques sur les signaux RMN ait été peu étudié, il est bien connu que la présence d'ions paramagnétiques engendre une diminution du temps de relaxation spin-réseau T_1 des noyaux, un élargissement, parfois un déplacement des raies de résonance, une augmentation de l'intensité des bandes de rotation et parfois même la disparition des signaux associés à des noyaux situés à proximité immédiate des centres paramagnétiques [27-31]. De plus, le signal 2, observé dans la gamme des déplacements chimiques des ions Al^{3+} en coordinence 4-5 (Tableau IV.13), est fortement influencé par la quantité d'ions Al^{3+} substitués par des ions Fe^{3+}(Figure IV.24). Or, la teneur en baryum des différentes Ba-Al/Fe –hollandites étant identiques, ce signal '2' ne résulte donc pas de la différence du taux d'occupation des tunnels de ces hollandites par rapport aux Ba-Al

hollandites précédentes. Par conséquent, le signal 2 est induit par l'incorporation des ions Fe^{3+} au sein de la structure. Néanmoins, il peut être associé, soit à la présence d'ions Al^{3+} dans un quatrième site de coordinence réduite par rapport aux autres sites A, B et C ou d'ions Al^{3+} situés dans les sites A, B et C à proximité d'ions Fe^{3+} qui induiraient un déplacement chimique de leur signal RMN caractéristique.

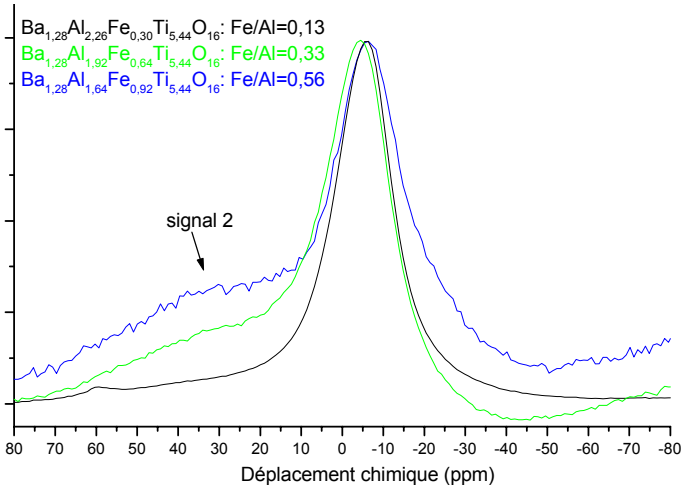


Figure IV.24 : Spectres ^{27}Al RMN MAS de différentes compositions de Ba-hollandites différant par leur rapport Fe/Al (B_0=11,75 T, ν_R=15000 Hz). Les spectres sont ramenés à même amplitude.

Par ailleurs, la substitution partielle d'ions Ba^{2+} par des ions Cs^{+}, tout en conservant un nombre identique des cations dans les tunnels, engendre l'apparition d'un signal '3' supplémentaire, en comparant les spectres RMN MAS de ^{27}Al des hollandites $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ et $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, (Figure IV.25).

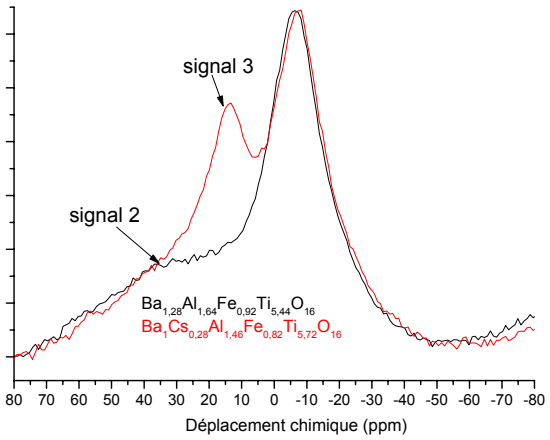


Figure IV.25 : Spectres RMN MAS de ^{27}Al des hollandites $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ et $Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (B_0=11,75 T, ν_R=15000 Hz). Les spectres sont ramenés à même intensité du signal principal.

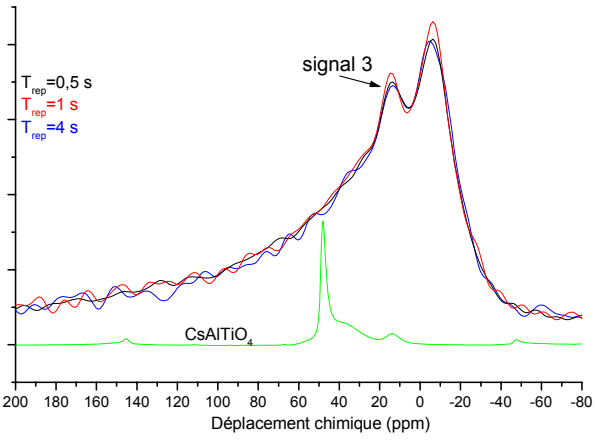


Figure IV.26 : Spectres RMN MAS de ^{27}Al de la hollandite $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ enregistrés à différents T_{REP} (B_0=11,75 T, ν_R=31500 Hz). Le spectre de $CsAlTiO_4$ (contenant aussi Al_2O_3 et TiO_2) (B_0=11,75 T, ν_R=12500 Hz) est aussi représenté.

Ce signal, relativement fin par rapport au signal '2' est situé vers +13,3 ppm et est donc associé à des ions Al^{3+} en coordinence 6. Mais, ce déplacement chimique étant relativement proche de celui des ions Al^{3+} dans Al_2O_3 [22, 23], une étude de l'évolution du signal 3 en fonction du temps de répétition T_{REP}, correspondant au temps entre les différentes accumulations, a été réalisée (Figure IV.26). En effet, les ions Al^{3+} dans Al_2O_3 relaxent relativement lentement et leur signal RMN est donc plus facilement détecté pour des temps de répétition relativement longs. Or le signal 3 évolue de la manière que le signal principal (Figure IV.26) et possède donc un temps de relaxation voisin de ceux des autres signaux des ions Al^{3+} dans la hollandite. Cela suggère que le signal 3 résulte bien d'ions Al^{3+} dans la hollandite et non dans une phase parasite telle que Al_2O_3, tout du moins si cette dernière ne contient pas une quantité importante d'ions paramagnétiques Fe^{3+}. De plus, le déplacement chimique du signal 3 ne correspond pas non plus à celui des ions Al^{3+} dans la phase $CsAlTiO_4$ (Figure IV.26). Par conséquent, la (Ba,Cs)-hollandite et la Ba-hollandite possédant le même rapport Fe/Al, ce signal '3' semble donc dû à l'incorporation des ions Cs^+ dans les tunnels.

Par conséquent, deux nouveaux signaux '2' et '3' sont mis en évidence pour ces (Al, Fe)-hollandites par rapport aux Ba-Al-hollandites. L'attribution de ces signaux à des environnements particuliers des ions Al^{3+} est relativement difficile étant donné l'effet du paramagnétisme du fer sur les signaux RMN : correspondent-ils à de nouveaux sites par rapport aux sites A, B et C ou résultent-ils d'ions Al^{3+} dans des sites A, B et C ou légèrement modifiés, à proximité des ions Fe^{3+} ? Afin de mieux comprendre l'origine de ces nouveaux signaux, nous avons substitué totalement les ions Fe^{3+} par des ions Ga^{3+} diamagnétiques et de rayon ionique relativement voisin ($r_{Ga^{3+}}$=0,620 Å et $r_{Fe^{3+}}$=0,645 Å [10]) pour que les modifications structurales liées à l'incorporation de tels ions soient relativement similaires.

- *Les (Ba, Cs)-(Al,Ga)-hollandites*

Les spectres RMN 3Q-MAS de ^{27}Al ou leurs projections pour les hollandites $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ montrent l'existence de trois environnements octaédriques distincts pour les ions Al^{3+} (Figure IV.27a et Figure IV.28), correspondant aux sites A, B et C détectés pour les Ba-Al hollandites (Tableau IV.4). Ils ne présentent donc pas les signaux '2' et '3' observés pour les Fe/Al-hollandites, comme l'illustre en particulier la Figure IV.27b. **Cela suggère que les signaux '2' et '3' résultent bien de l'effet du paramagnétisme des ions Fe^{3+} sur les signaux RMN de l'aluminium et non des modifications structurales locales induites par la substitution des ions Al^{3+} par d'autres ions trivalents.**

Par conséquent, seuls trois types d'environnements des ions Al^{3+} sont observés par RMN quelle que soit la nature du cation C substituant les ions Al^{3+} ou la nature et le taux des cations dans les tunnels.

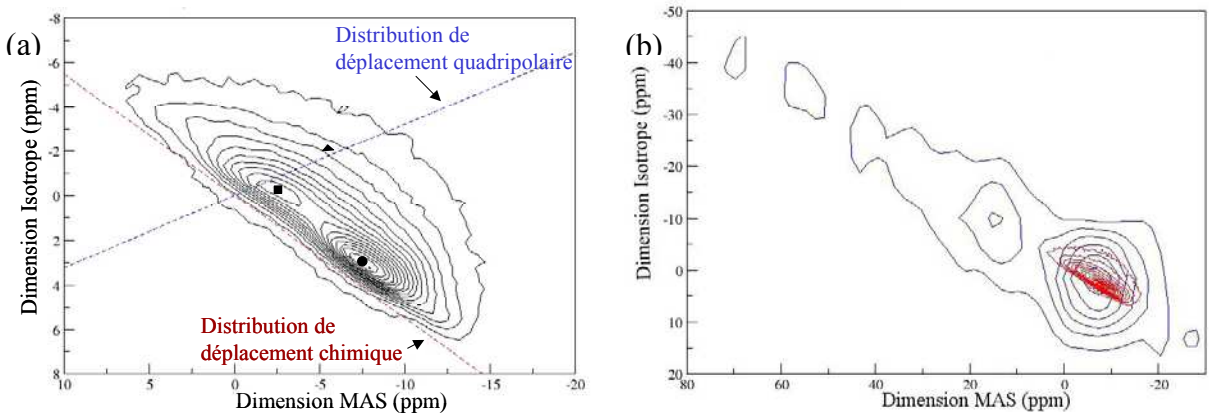


Figure IV.27 : Spectre RMN 3Q-MAS de ^{27}Al dans la hollandite $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (a) et sa comparaison avec le 3Q-MAS de ^{27}Al dans la hollandite $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (en noir) (b) (B_0=11,75 T, ν_R=31500 Hz). Les lignes de contour sont tracées sur des niveaux ayant une intensité variant de 10 à 100%, tous les 5%. Trois sites peuvent être différenciés : site A (●), site B (▪), site C (▲).

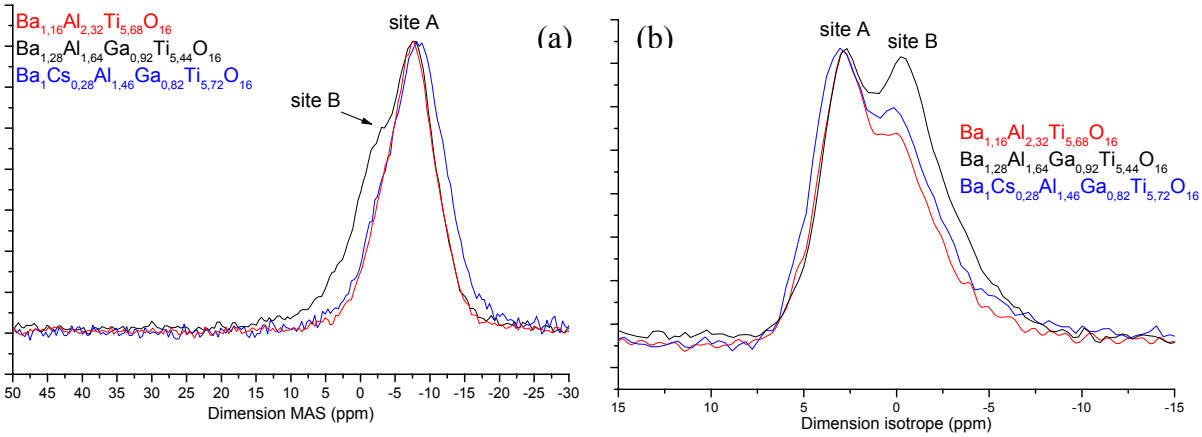


Figure IV.28 : Projections dans la dimension MAS (a) et isotrope (b) du spectre 3Q-MAS de ^{27}Al pour les hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (B_0=11,75 T, ν_R=31500 Hz). Les spectres sont ramenés à même amplitude.

Nous avons déjà montré que l'existence de ces trois sites résulte de l'occupation partielle des tunnels. Nous allons maintenant tenter d'attribuer chacun des sites Al $^{3+}$ à un arrangement particulier des ions Ba $^{2+}$ en comparant les intensités relatives des signaux associés à ces trois sites en fonction de l'ensemble des compositions étudiées.

Tout d'abord, la proportion relative du site B augmente avec le taux de baryum tandis que celle du site A diminue et celle du site C reste constante, d'après leur évolution entre les hollandites $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ et $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (Figure IV.28, Figure IV.23, Tableau IV.14). Ainsi, il semble que l'augmentation du taux de baryum engendre préférentiellement l'incorporation d'ions Ba^{2+} autour d'ions Al^{3+} initialement de type A qui deviennent alors des ions Al^{3+} de type B, selon (1) de l'équation (IV.4). Or l'incorporation du baryum autour des ions Al^{3+} de type A est probablement favorisée par un plus grand nombre de lacunes en raison de la répulsion électrostatique entre les ions Ba^{2+} de la structure. Par conséquent, le nombre d'ions Ba^{2+} proches voisins des ions Al^{3+} étant égale à

3 (Figure IV.29) et la probabilité d'avoir deux lacunes consécutives le long des tunnels étant nulle, les sites A, B, C possèdent vraisemblablement, deux, une et zéro lacunes de baryum dans leur voisinage, respectivement. Ainsi, le site C n'est pas affecté par une telle augmentation de la teneur en baryum car elle n'est pas assez importante pour que le baryum soit contraint de s'insérer à proximité d'ions Al^{3+} de type B (réaction (2) de l'équation (IV.4) n'a pas lieu). Par conséquent, **les sites C, B, A seraient associés à 3, 2, 1 ions Ba^{2+} voisins.** Cette attribution est en accord avec les valeurs des constantes quadrupolaires C_Q de ces 3 sites (Tableau IV.14) car à une augmentation du nombre de charge à proximité des ions Al^{3+} est associée une augmentation de la constante quadrupolaire.

$$Ba^{2+} + \text{site } A^{\square}_2 \rightarrow B^{\square}_1 \qquad (1)$$
$$Ba^{2+} + \text{Site } B^{\square}_1 \rightarrow \text{site } C^{\square}_0 \qquad (2) \qquad \textbf{(IV.4)}$$

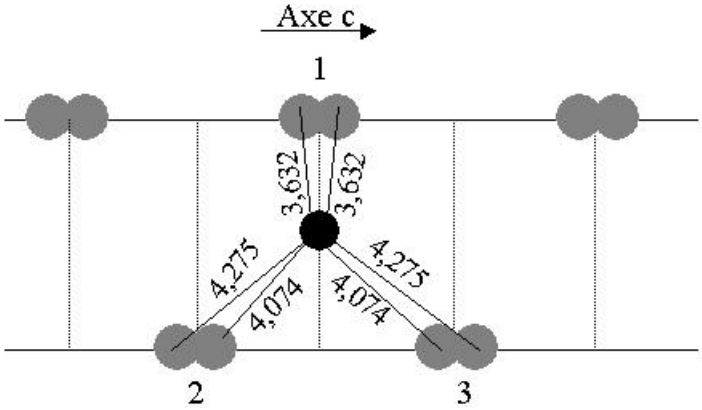


Figure IV.29 : Environnement des ions Al^{3+} (noir) entourés de 3 ions Ba^{2+} (gris). Les deux positions de part et d'autre du miroir indiquées pour chaque site numéroté 1, 2 et 3 ne peuvent pas être occupées simultanément. Les distances de liaison Ba-Ti résultent de l'affinement structural sur poudre de la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

D'autre part, la substitution partielle des ions Ba^{2+} par des ions Cs^{+}, tout en gardant un taux d'occupation des tunnels constant, engendre une nette augmentation de la contribution du site A et une diminution de celle des sites B et C, d'après la comparaison des spectres entre les échantillons $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (Figure IV.28, Tableau IV.14). Cette évolution suggère vraisemblablement une **insertion préférentielle du césium près du gallium** plutôt que près de l'aluminium sondé en RMN. En effet, dans le cas contraire, le taux d'occupation des tunnels étant inchangé entre ces deux compositions et par suite le nombre de lacunes, les contributions des trois site A, B, C devraient rester constantes.

Ainsi cette étude structurale par RMN MAS de ^{27}Al montre l'existence de trois sites pour les ions Al^{3+} dans la hollandite quelle que soit sa composition (nature du cation C, nature et teneur des cations dans les tunnels). Ces 3 sites A, B,C résultent de différents arrangements locaux des ions Ba^{2+} autour des ions Al^{3+}, et plus précisément au nombre de cations Ba^{2+} a proximité : soit 1, 2 ou 3 Ba^{2+}, respectivement. Par ailleurs, cette étude montre vraisemblablement une incorporation préférentielle du césium près

des ions Ga^{3+} au détriment des ions Al^{3+}, ce que nous allons confirmer par l'étude de l'environnement des ions Cs^{+} par RMN du ^{133}Cs.

I.3.1.2. RMN MAS du césium

Seules les hollandites de composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ et $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ présentent des spectres RMN MAS de ^{133}Cs susceptibles de nous fournir des informations structurales, le signal du césium des (Ba,Cs)-hollandites contenant des ions paramagnétiques (Fe^{3+} ou encore Cr^{3+}) étant trop large. De plus, le césium n'est pas inséré en quantité suffisamment importante dans les (Ba,Cs)-Al-hollandites pour être détecté par RMN. Nous allons donc avoir recours à la Figure III.19 du chapitre III représentant les spectres RMN MAS de ^{133}Cs des hollandites $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ et $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, mais cette fois-ci d'un point de vue structural. Ces hollandites présentent toutes deux un signal similaire du ^{133}Cs s'étendant sur 120 ppm et centré à +253 et +250 ppm, respectivement. Ces valeurs très voisines de déplacement chimique peuvent suggérer, soit que l'environnement des ions Cs^{+} est peu affecté par la substitution Ga^{3+}/Al^{3+}, ce qui tendrait à montrer que les ions Cs^{+} sont principalement localisés à proximité des ions Ga^{3+} dans une (Ba, Cs)-(Al/Ga)-hollandite, soit que le déplacement chimique des signaux RMN du césium est peu sensible à un changement d'environnement. Or, le signal de Cs relatif à la phase parasite $CsGaSi_{0,6}Ti_{0,40}O_4$ observée dans le matériau $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est situé autour de +94 ppm, soit à 50 ppm du signal de la phase $CsAlTiO_4$ (Figure III.27), ce qui indique la bonne sensibilité des signaux RMN de Cs en fonction de son environnement. De plus, il est reporté, dans la littérature, que le déplacement chimique du césium dans la hollandite s'étend de 175 à 250 ppm selon la nature des cations bivalents ou trivalents (Tableau IV.15). Notons néanmoins que le déplacement que nous observons correspond à celui donné pour les (Ba, Cs)-Al-hollandites. Cependant, nous avons remarqué que le déplacement chimique de notre signal de $CsAlTiO_4$ diffère de 15 ppm par rapport à la valeur reportée dans la littérature [31]. Par conséquent, nous ne tiendrons pas compte de cette différence avec la littérature. Ainsi, l'hypothèse d'une occupation des ions Cs^{+} dans la structure, privilégiant les sites à proximité des ions Ga^{3+} plutôt que des ions Al^{3+}, semble la plus probable, en accord avec l'évolution de la proportion relative des sites A, B et C pour les ions Al^{3+} entre ces deux hollandites. Cela n'est pas très surprenant étant donné que le volume des sites des tunnels à proximité des ions Ga^{3+} de plus grand rayon ionique sont localement plus importants, facilitant l'insertion du gros cation Cs^{+}.

Tableau IV.15 : Déplacements chimiques du signal RMN du ^{133}Cs dans différentes hollandites.

Type de hollandite	(Ba,Cs)-Al^{3+}	(Ba,Cs)-Mg^{2+}	(Ba,Cs)-Ti^{3+}/ Al^{3+}
δ (ppm)	250 [26, 32]	175 et 200 [32], 211 [31]	640, 300, 202 [31]

Ainsi, cette étude a montré une insertion préférentielle des ions Cs^{+} dans les sites des tunnels localisés à proximité des cations C de plus grand rayon ionique.

➢ *RMN MAS de l'oxygène 17*

L'objectif de cette étude est d'identifier les différents types d'oxygène de la structure, notamment pour déterminer lesquels seront principalement affectés par les irradiations électroniques (Chapitre VI). Pour cela, un enrichissement en ^{17}O de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a été réalisé à partir d'un mélange d'oxyde de titane enrichi[4]. ^{17}O est une sonde RMN remarquable étant donné sa grande sensibilité de déplacement chimique (Tableau IV.12) [33, 34]. Le spectre ^{17}O de la hollandite enrichie $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ est constitué de 5 pics situés autour de 510, 485, 427, 200 et 56 ppm, les 3 premiers étant les principaux (Figure IV.30).

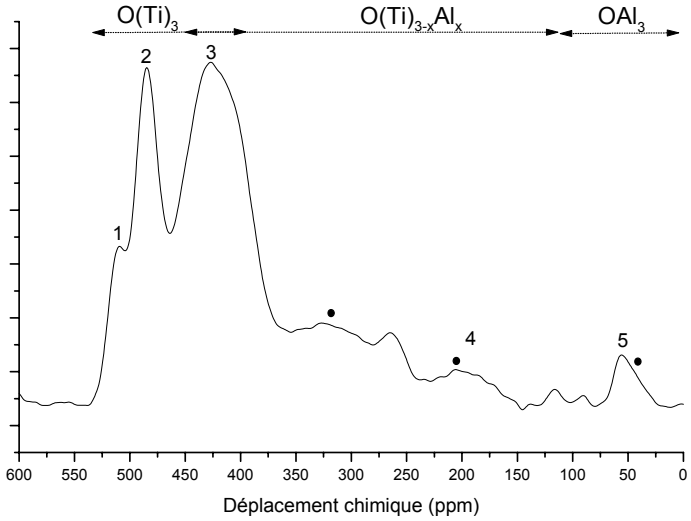


Figure IV.30 : Spectre RMN MAS de ^{17}O de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (B_0= 11,75 T, ν_R= 15000 Hz). (•) bandes de rotation. La référence de déplacement chimique est $^{17}OH_2$. Au dessus des différents signaux, sont indiquées leur attribution.

La constante de couplage quadrupolaire de ^{17}O étant faible, ces signaux résultent tous de sites différents des ions O^{2-}. Ces différents signaux peuvent résulter des deux sites cristallographiques O(1) et O(2) (Tableau IV.1) mais aussi de la nature des cations dans les sites octaédriques Al^{3+}/Ti^{4+} (la coordinence des O étant 3 au sein de la structure, d'où les notation suivantes de type $O(C)_3$) et enfin de l'occupation partielle des tunnels à proximité. Par comparaison avec les déplacements chimiques du signal de ^{17}O du rutile (coordinence 3, δ_{iso}=590 ppm [33, 35]), dont la structure hollandite est dérivée (annexe II) et de celui de Al_2O_3 (coordinence 4, δ_{iso}=66 ppm [35] ; 72 ppm [36]), les signaux 1, 2, 3 sembleraient résulter de $O(Ti)_3$ et le signal 5 serait associé à $O(Al)_3$. Bien que son intensité soit non négligeable, la proportion relative des ions O^{2-} associés au signal 5 est faible car l'intensité de ce signal

[4] Un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de titane est obtenu par hydrolyse de l'isopropoxyde de titane dans du THF au moyen d'eau enrichie à 90% en ^{17}O. Ce précurseur de titane mélangé à Al_2O_3 et $BaCO_3$ a été calciné à 810°C pendant 4 h, broyé (mortier) puis fritté à 1320°C pendant 10h sous azote afin d'éviter un échange de ^{17}O avec l'oxygène ^{16}O de l'atmosphère.

résulte également d'une bande de rotation du signal 4. Néanmoins, la présence d'un tel signal suggère que la distribution des ions Al^{3+} dans les sites octaédriques n'est pas très homogène. Le signal 4 et probablement d'autres signaux dissimulés sous les bandes de rotation résulteraient d'ions $O(Ti)_{3-x}Al_x$ (x=1, 2). Par ailleurs, les deux sites O(1) et O(2) possédant un taux d'occupation semblable dans la structure, les signaux 1 et 2 seraient associés à des ions O^{2-} dans les sites O(2) d'environnement local légèrement différent et le signal 3 à des ions localisés dans les sites O(1) car l'aire des signaux relatifs aux sites O(1) et O(2) doivent être relativement similaires. Ces signaux sont ainsi attribués car les distances O(2)-Ti sont plus courtes que les liaisons O(1)-Ti, ce qui engendre des déplacements chimiques plus faibles [36]. Notons tout de même que le signal 3 résulte probablement d'ions $O(Ti)_3$ mais aussi d'ions $O(Ti)_{3-x}Al_x$.

Par conséquent, les signaux 1 et 2 résultent vraisemblablement de $O(2)Ti_3$, le signal 3 de $O(1)Ti_3$ avec une contribution de $O(Ti)_{3-x}Al_x$ responsable également du signal 4 et le signal 5 de OAl_3. Néanmoins, l'ensemble de ces attributions devrait être confirmé par l'étude de différents titanates et alumino-titanates enrichis en ^{17}O, possédant également des atomes d'oxygène en coordinence 3.

I.3.1.3. Conclusions

Cette étude structurale par RMN de différentes hollandites a montré :

- L'existence de 3 sites (A, B, C) pour les ions Al^{3+} quelque soit la nature du cation C substituant partiellement les ions Al^{3+}, le taux d'occupation des tunnels et la proportion d'ions Cs^+ par rapport aux ions Ba^{2+} dans les tunnels. Ces 3 sites résultent vraisemblablement du nombre de cations (Ba^{2+}, Cs^+) dans les tunnels à proximité des ions Al^{3+} qui seraient au nombre de 3, 2 et 1 pour les sites C, B et A, respectivement. Par conséquent, la teneur en baryum et en césium est responsable des proportions relatives des différents sites des ions Al^{3+} et non la nature des cations C.
- L'insertion du césium dans les sites des tunnels localisés à proximité des ions C de plus grand rayon ionique que les ions Al^{3+}, suggérant une répartition inhomogène des ions Cs^+ dans les sites des tunnels.
- Une répartition relativement inhomogène des ions Al^{3+} dans les sites octaèdriques.
- Une grande distribution des environnements locaux des ions oxygène.

I.3.2. Etude par spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet d'étudier l'environnement local des ions Fe^{3+} dans la structure hollandite via l'isotope ^{57}Fe (I=1/2) d'abondance naturelle 2,119 % [37]. C'est la seule de nos techniques de sonde locale adaptée à l'études des hollandites contenant du fer, ce dernier gênant le plus souvent l'interprétation des résultats de RMN et de RPE. Cette spectroscopie repose sur l'émission - absorption résonante de photons γ sous forme d'un processus à zéro phonon qui engendre une transition entre le niveau nucléaire fondamental

(correspondant au spin nucléaire I=1/2) et le niveau nucléaire excité (I=3/2) de ^{57}Fe. Les différentes interactions influant sur le signal d'absorption détecté sont proches de celles intervenant pour la RMN: l'interaction de déplacement isomérique, l'interaction quadrupolaire électrique ainsi que l'interaction dipolaire magnétique. L'origine de ces interactions est développée en Annexe VII ainsi que le principe de cette spectroscopie.

Les différentes compositions de hollandite étudiées ici sont indiquées dans le Tableau IV.16. Elles possèdent un pourcentage massique en ^{57}Fe (naturel) relativement faible, compris entre 0,12 et 0,34 %, nécessitant de longues durées d'acquisition (2 à 7 jours). Seule la composition $Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$ a été enrichie à 0,55% massique en ^{57}Fe[5].

Les spectres Mössbauer des échantillons étudiés montrent tous un unique doublet quadrupolaire symétrique, issu de la levée de dégénérescence de l'état nucléaire excité de ^{57}Fe en deux sous niveaux ($m_I = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 3/2$) par l'interaction quadripolaire électrique entre le moment quadripolaire Q du noyau et le gradient de champ électrique dans lequel il est placé (Figure IV.31, Figure A.VII.10. de l'annexe VII).

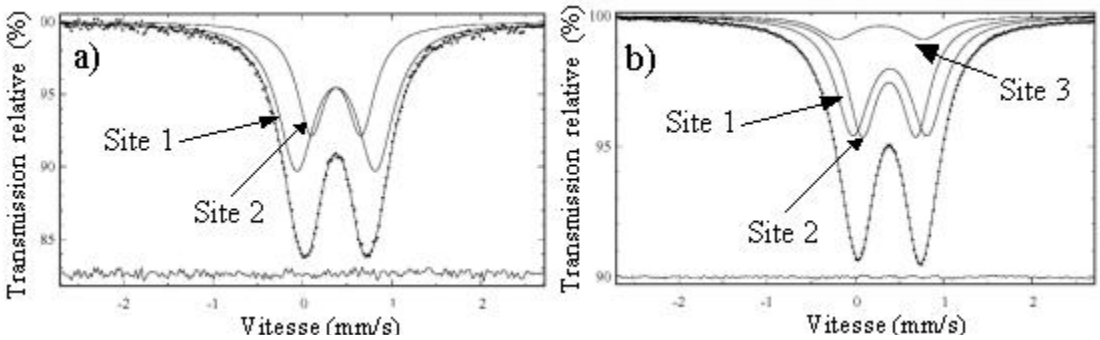


Figure IV.31 : Spectres Mössbauer à température ambiante des échantillons de composition $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a) et $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (b). Les composantes simulées et le spectre simulé résultant sont représentés en lignes continues. La différence entre le spectre expérimental et simulé est indiqué au bas de la figure.

Pour simuler la majorité des spectres à l'aide d'une méthode des moindres carrés (raies de forme lorentzienne), il a été nécessaire de considérer deux composantes correspondant à deux sites différents (1 et 2) pour le fer (Figure IV.31a). Pour la composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, il a fallu introduire une troisième composante en faible intensité relative (Figure IV.31 b). Les principales caractéristiques des différentes composantes sont regroupées dans le Tableau IV.16. Les déplacements isomériques (DI) des deux premières composantes étant très proches, nous nous sommes tout d'abord interrogés sur la validité d'un tel affinement, notamment au regard de quelques travaux effectués sur des hollandites $K_{1,45}Fe_{1,45}Ti_{6,55}O_{16}$ [38] et $Cs_{1,40}Fe_{1,40}Ti_{6,74}O_{16}$ [39], de compositions différentes des notres, pour lesquelles seul un site pour les ions Fe^{3+} est mis en évidence. Néanmoins, la simulation

[5] L'enrichissement en ^{57}Fe est réalisé en utilisant comme matière première de l'oxyde de fer Fe_2O_3 enrichi en ^{57}Fe à hauteur de 96,66% atomique.

des spectres expérimentaux par une seule lorentzienne nécessite une largeur à mi-hauteur (Γ) trop importante pour rendre compte d'une simple distribution de sites dans des matrices cristallines et ne reproduit pas bien la forme du doublet.

Les déplacements isomériques (DI) des trois composantes observées sont typiques des ions Fe^{3+} (Tableau IV.16). Par conséquent, nos échantillons ne possèdent **pas d'ions Fe^{2+}**, dans la limite de la sensibilité de la spectroscopie Mössbauer (5% atomique du fer). En effet, les signaux Mössbauer d'ions Fe^{2+} (haut spin) présenteraient des DI nettement plus importants, 0,86-1,6 mm/s [40].

Tableau IV.16 : Paramètres simulés des spectres d'absorption Mössbauer (après simulation) du ^{57}Fe des différentes hollandites étudiées : déplacement isomérique (D.I.), demi-largeur à mi-hauteur des raies lorentziennes (Γ), séparation quadrupolaire (SQ), exprimés tous les 3 en mm/s et intensité relative (%). Les échantillons B et C possèdent la même composition nominale mais résultent d'une synthèse différente. L'échantillon D est enrichi en ^{57}Fe. Les valeurs de DI sont données par rapport au fer métallique et sont corrigées du déplacement de la source.

	Compositions nominales	Site 1				Site 2				Site 3 (phase parasite)			
		DI	Γ	SQ	%	DI	Γ	SQ	%	DI	Γ	SQ	%
A	$Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,493	0,25	0,884	63	0,494	0,19	0,56	37	-	-	-	-
B	$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,509	0,23	0,843	48	0,499	0,20	0,611	41	0,400	0,27	0,98	11
C	[6]$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,470	0,18	0,83	46	0,470	0,18	0,56	51	0,410	0,10	1,45	3
D	$Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$	0,440	0,27	0,94	60	0,440	0,22	0,54	40	-	-	-	-
E	$Ba_1Cs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$	0,440	0,25	0,85	57	0,460	0,19	0,59	43	-	-	-	-

Par ailleurs, les deux premières composantes (sites 1 et 2) possèdent des DI semblables alors que celui de la troisième composante (site 3) détecté pour les échantillons B et C est nettement plus faible, autour de 0,40 mm/s (Tableau IV.16). Nous nous sommes alors intéressés à l'origine de cette troisième composante, étant donné qu'elle n'a été détectée que pour une seule composition (échantillons B et C) présentant en outre une phase parasite de type Fe_2TiO_5 concentrant une partie du fer (Tableau III.9). Or la céramique C présente une proportion relative de Fe_2TiO_5 plus faible que la céramique B, d'après les caractérisations par diffraction des rayons X (paragraphe III.2.2.2. du chapitre III), et la proportion relative du site 3 est nettement plus faible pour la céramique C (Tableau IV.16). Cela suggère que le site 3 correspond à des ions Fe^{3+} présents dans la phase Fe_2TiO_5. Cette attribution est confortée par la structure de cette phase (monoclinique) caractérisée par des octaèdres fortement distordus présentant notamment une très longue liaison Fe-O (2,26 Å) [39, 41], qui correspond bien à la forte séparation quadrupolaire (S.Q) observée pour ce 3ème site. En effet, plus la distorsion de l'octaèdre est importante, plus l'éclatement quadrupolaire est fort. De plus, la valeur de DI se rapproche de celles typiques des ions Fe^{3+} en coordinence 5 (ou une coordinence 6 avec une longue liaison Fe-O) [42]. **Par conséquent, le site 3 résulte très probablement de la phase parasite Fe_2TiO_5.**

[6] Cette céramique (C) résulte d'un broyage par attrition avec des billes en zircone yttriée au lieu de billes en vitrocéramique de zircone (échantillon D).

Finalement, seules les deux composantes associées aux sites 1 et 2 sont à considérer dans notre étude structurale de la hollandite. Elles ne diffèrent globalement que par la valeur de leur séparation quadrupolaire, caractéristique d'un environnement octaédrique distordu, la distorsion du site 1 étant la plus importante (S.Q.(site1)>S.Q.(site2), Tableau IV.16). Comme tous nos échantillons possèdent une structure quadratique présentant un seul site cristallographique octaédrique pour les cations trivalents (Paragraphe I.1. de ce chapitre, paragraphe II.2.2. du chapitre III), **les deux sites 1 et 2 ne peuvent résulter que d'environnements locaux légèrement différents pour les ions Fe^{3+} dans la hollandite.** L'existence de plusieurs sites pour les ions trivalents est en accord avec notre étude précédente par RMN de l'aluminium. De manière similaire, cette différence d'environnement entre les sites 1 et 2 contenant des ions Fe^{3+} peut résulter de la nature des ions présents dans les octaèdres voisins (Fe^{3+}, Ti^{4+} ou Al^{3+}) ou d'arrangements divers des cations dans les tunnels à leur proximité (présence d'ions Ba^{2+}, Cs^{+} ou de lacunes). Or, comme la substitution partielle des ions Fe^{3+} par des ions Al^{3+} n'engendre pas la création d'un site supplémentaire pour les ions Fe^{3+}, si l'on compare les échantillons D et E aux échantillons A, B et C (Tableau IV.16), la première hypothèse semble peu probable. **Par conséquent, l'existence de ces deux sites résulterait plutôt de l'occupation partielle des sites situés dans les tunnels (présence de cations Ba^{2+}, Cs^{+} ou de lacunes au voisinage des sites octaédriques).**

Pour la composition A la plus simple, le site 1 correspondant au site le plus distordu (S.Q.=0,884 mm/s) est le plus abondant (63%). L'étude des proportions relatives des deux sites en fonction de la composition chimique (Tableau IV.16) semble montrer que la proportion relative du site 2 (de distorsion moindre) augmente avec le taux d'occupation des tunnels (comparaison des compositions A et C ou A et D) et avec la substitution du baryum par du césium à taux constant d'occupation des tunnels (comparaison des compositions D et E). **Par conséquent, le site 2, le moins distordu, doit correspondre à un environnement (2^{nd} voisin) plus riche en Ba^{2+}/Cs^{+} dans les tunnels que le site 1.** Ces évolutions sont néanmoins moins nettes que dans le cas de notre étude RMN car plusieurs paramètres changent entre les différentes compositions.

Par ailleurs, les déplacements isomériques (DI) – qui reflètent la densité d'électrons s au noyau (Annexe VII) - des sites 1 et 2 des ions Fe^{3+} des Al/Fe-hollandites sont inférieurs à ceux des Fe-hollandites, ce qui peut suggérer une augmentation de la covalence des liaisons Fe-O lorsque les cations C sont les ions Fe^{3+} et Al^{3+}. Cela peut résulter du fait que les liaisons Al-O sont plus ioniques que les liaisons Fe-O, en raison d'une plus grande différence d'électronégativité entre les ions Al^{3+} et O^{2-} qu'entre les ions Fe^{3+} et O^{2-} ($\chi_{pauling}(Al^{3+})$=1,61, $\chi_{pauling}$ $\chi(Fe^{3+})$=1,96 et $\chi_{pauling}$ (O^{2-})=3,44 [43]) rendant ainsi toutes les liaisons (Fe-O)-Al plus covalentes que les liaisons (Fe-O)-Fe. Néanmoins, ce type de liaison est en faible nombre dans les Fe/Al-hollandites, ce qui en principe ne devrait pas influer sur la majorité des ions fer. C'est pourquoi, cette différence de déplacement isomérique résulterait plutôt de la différence des longueurs des liaisons Fe-O entre ces deux types de matériaux. N'ayant pas

réussi à déterminer la structure des Ba-Fe-hollandites par affinement Rietveld, nous ne pouvons pas comparer directement ces deux matériaux. Cependant, d'après nos affinements structuraux (paragraphe I.1.3.), la substitution partielle des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} de plus grand rayon ionique engendre des liaisons moyennes Ti/Al/Fe-O plus grandes (comparaison de $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$, Tableau IV.6 et Tableau IV.9). Par conséquent, il est fort probable que les liaisons Fe-O soient plus courtes dans les Al/Fe-hollandites que dans les Fe-hollandites, induisant un effet similaire à une augmentation de covalence des liaisons Fe-O et donc une diminution des déplacements isomériques des doublets Mössbauer.

Nous allons maintenant tenter d'attribuer plus précisément les deux sites 1 et 2 des ions Fe^{3+} observés. Nous avons déjà montré que les intensités relatives des sites 1 et 2 peuvent s'expliquer par l'arrangement des ions Ba^{2+} au voisinage des ions Fe^{3+}. La valeur de la séparation quadrupolaire du site 2 étant plus faible que celle du site 1, le site 2 correspondrait à l'environnement le plus symétrique des ions Fe^{3+}, c'est-à-dire avec 3 Ba^{2+} voisins (Figure IV.29). Le site 1 regrouperait alors les ions Fe^{3+} possédant 1 ou 2 cations Ba^{2+} en proches voisins. Ceci est suggéré par analogie avec l'étude RMN de l'aluminium qui a mis en évidence 3 environnements différents des ions Al^{3+} résultant de la présence soit d'un ion Ba^{2+}, soit de 2 ou 3 ions Ba^{2+} au voisinage des ions Al^{3+} (paragraphe I.3.1.). Cependant, dans les spectres Mössbauer, à la différence des spectres RMN, les deux situations à un ion Ba^{2+} et à deux ions Ba^{2+} voisins ne sont pas résolues. Cela n'est pas surprenant compte tenu du caractère de sonde locale de ces techniques, du fait que les deux ions sondés ne sont pas les mêmes et que la spectroscopie Mössbauer et la RMN n'ont pas exactement la même sensibilité. La non résolution de la composante 1 des spectres Mössbauer permet de comprendre que l'évolution des proportions relatives des sites 1 et 2 soit relativement faible avec le taux d'occupation des tunnels, par comparaison avec la RMN. En effet, lorsque le taux de baryum augmente, la contribution à l'intensité de la composante 1 des sites à un voisin Ba^{2+} diminue alors que celle des sites à 2 ions Ba^{2+} augmente. Ainsi l'intensité relative résultante de la composante 1 évolue peu. **Ainsi, ces deux techniques (Mössbauer et RMN) sont globalement en accord pour les différents environnements locaux des ions trivalents dans la structure.**

Par conséquent, cette étude structurale des (Ba, Cs)-Fe-hollandites par spectroscopie Mössbauer montre principalement l'existence de deux sites (1 et 2) pour les ions Fe^{3+}, résultant de différents arrangements de baryum dans les tunnels voisins. Le site 2 correspond à des ions Fe^{3+} dont l'environnement est plus riche en baryum que ceux localisés dans le site 1. Il pourrait vraisemblablement être associé à 3 ions Ba^{3+} voisins tandis que le site 1 regrouperait les ions Fe^{3+} avec 1 ou 2 ions Ba^{2+} voisins.

Une troisième spectroscopie locale (absorption optique, fluorescence) est par la suite utilisée pour caractériser de nouveau la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (dopée des ions Cr^{3+}),

qui permettra d'illustrer la discussion précédente sur le nombre de sites occupés par les ions trivalents dans la structure.

I.3.3. Etude par spectroscopie optique

Une sonde optiquement active, l'ion Cr^{3+} ($3d^3$), a été introduite, à 1% ou 1‰ des cations du squelette en substitution des ions aluminium, dans le matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (compositions $Ba_{1,16}Al_{2,24}Cr_{0,08}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Al_{2,312}Cr_{0,008}Ti_{5,68}O_{16}$), afin de compléter les informations structurales locales sur ce matériau et de caractériser, par la suite, les modifications de son environnement local induites par les irradiations électroniques.

Les spectres de réflexion diffuse des matériaux dopés (Figure IV.33a) indiquent plusieurs transitions optiques, dont l'attribution est déduite du diagramme de Tanabe Sugano pour les ions Cr^{3+} (Figure IV.32), de la comparaison avec le spectre d'absorption de la hollandite non dopée et de la littérature:

- La transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ des ions Cr^{3+}, à 15504 cm^{-1}.
- La transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ des ions Cr^{3+} situé autour de 20300 cm^{-1}.
- Le transfert de charge Cr^{6+}-O^{2-} à 27940 cm^{-1} [44, 45]. Cette transition est très intense par rapport aux transitions d-d des ions Cr^{3+} car à la différence de ces dernières, elle est autorisée de symétrie. Le fait que la transition à 27940 cm^{-1} soit intense ne signifie donc pas qu'il y ait beaucoup d'ions Cr^{6+} dans le matériau. Les ions Cr^{6+} sont vraisemblablement localisés dans la phase parasite de type phosphate de baryum, présente en très faible quantité dans nos échantillons car les ions Cr^{6+} de petite taille sont préférentiellement localisés dans des sites tétraédriques (par exemple les chromates CrO_4^{2-}).
- Les transferts de charge Ti^{4+}-O^{2-} de la matrice, situés à 44248 et 32573 cm^{-1}.

Ainsi, seules deux transitions associées aux ions Cr^{3+} sont observées sur les spectres, correspondant aux transitions de plus grande probabilité ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ et $^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1)}$ car elles s'effectuent entre des états de même multiplicité de spin ($\Delta S=0$). Les raies d'absorption associées à ces transitions nous paraissant relativement larges, même pour des transitions entre niveaux de configuration électronique différente (t_2^3 ($^4A_2$) et t_2^2e ($^4T_1$ et $^4T_2$)) [46], nous avons tenté de simuler la bande $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ avec une ou deux composantes gaussiennes. Comme le montre la Figure IV.33b, il a été nécessaire d'introduire deux composantes pour reproduire cette raie expérimentale. **Par conséquent, cela suggère l'existence de deux environnements locaux pour les ions Cr^{3+} dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.** A partir de la position de ces deux composantes, il est possible de remonter (d'après le diagramme de Tanabe Sugano, Figure IV.32) à la valeur du champ cristallin Δ pour chacun des sites. En effet, Δ est directement égal à la différence d'énergie entre les niveaux $^4A_2$ et $^4T_2$ ($\Delta E=\Delta$). Ainsi, les deux types de sites sont caractérisés par des valeurs de Δ de 15359 et 16801 cm^{-1}. Le paramètre de Racah B (reflétant la répulsion électronique) de ces sites, n'a pu être déduit de la transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, cette dernière étant masquée en grande partie par la bande de

transfert de charge Cr^{6+}-O^{2-} (Figure IV.33a). Ces valeurs de champ cristallin sont en accord avec celles présentées dans la littérature pour les ions Cr^{3+} dans différents matériaux [45, 47-50] ou avec celle décrite pour les ions Fe^{3+} dans la Cs-Fe-hollandite [51].

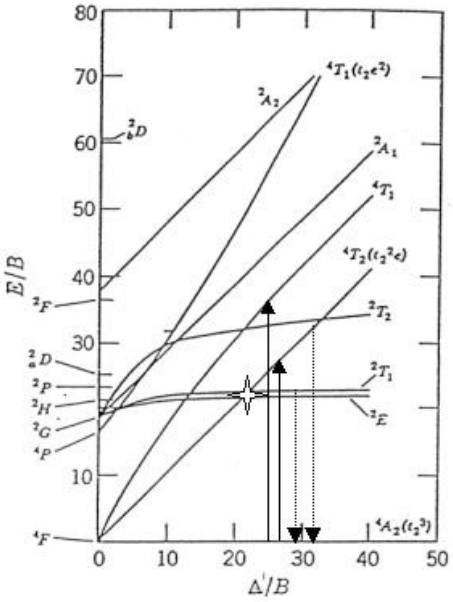


Figure IV.32 : Diagramme de Tanabe Sugano d'un ion d^3 en symétrie octaédrique représentant l'évolution de ses niveaux d'énergie E en fonction du champ cristallin Δ (B : paramètre de Racah qui vaut pour les ions Cr^{3+} libres, 1030 cm^{-1}). Les transitions d'absorption sont indiquées par des flèches en traits pleins alors que celle d'émission sont données en traits discontinus. L'étoile indique le point de croisement entre les niveaux ^2E et $^4T_2$ [46].

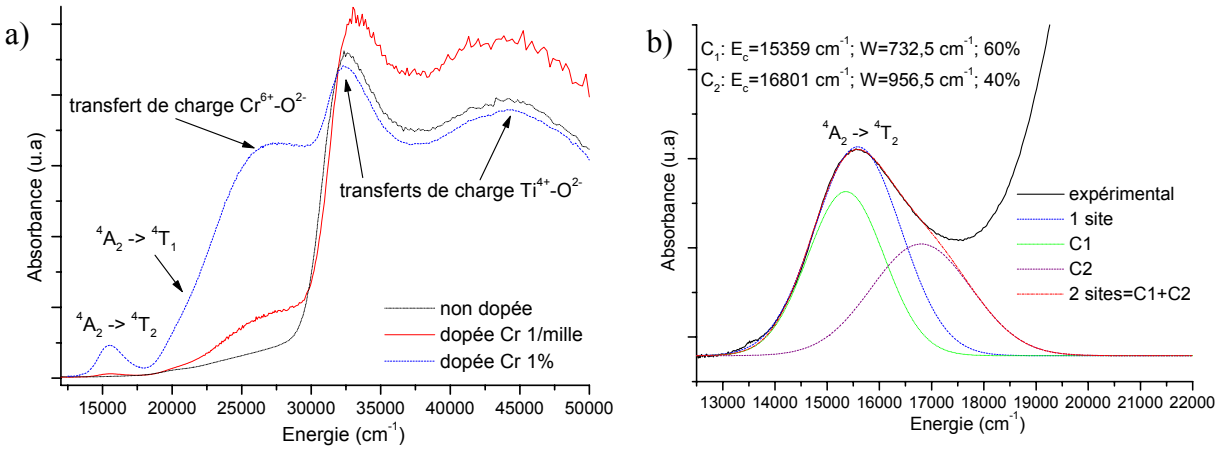


Figure IV.33 : (a) Spectres de réflexion diffuse à température ambiante (résultant de la transformée de Kubelka-Munk des spectres expérimentaux) de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et des échantillons dopés Cr^{3+} 1% et 1‰, (b) Simulation de la bande d'absorption $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ du spectre de la hollandite dopée Cr^{3+} 1‰ en supposant un ou deux sites des ions Cr^{3+}. Les paramètres de simulations des deux sites sont également donnés avec E_c le sommet de la gaussienne et W la demi-largeur à mi-hauteur, approximativement.

L'existence de ces deux environnements locaux pour les ions Cr^{3+} est également confirmée par l'étude de la fluorescence des ions Cr^{3+} dans la hollandite dopée 1 ‰.

Notons, tout d'abord, que les ions Cr^{3+} de la hollandite dopée 1% ne fluorescent pas, en raison d'une concentration trop élevée en chrome dans ce cas. Cela suggère des distances Cr-Cr relativement courtes dans cet échantillon conduisant à des transferts d'énergie entre ions Cr^{3+} et à l'extinction de la fluorescence. Nous avons confirmé l'existence d'ions Cr^{3+} en interaction par résonance paramagnétique électronique (apparition d'un signal à un facteur g de 1,97, en accord avec la littérature [48, 52-56]). En revanche, pour l'échantillon de hollandite dopée à 1 ‰, la RPE ne met pas en évidence de telles interactions et une fluorescence est observée. **Cela révèle donc une répartition inhomogène des ions Cr^{3+} dans les sites octaédriques de la structure.**

Le spectre de fluorescence de l'échantillon dopé 1‰, obtenu après excitation à 16395 cm^{-1} (correspondant à la transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) est constitué à 300 K d'un signal large situé autour de 13200 cm^{-1} et de deux composantes à 78 K situées vers 12500 et 13500 cm^{-1} (Figure IV.34a).

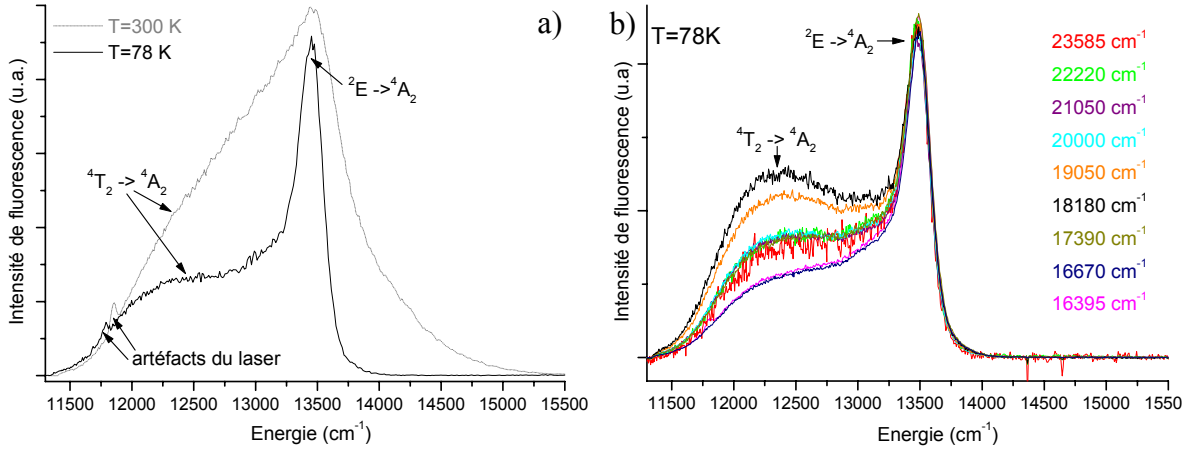


Figure IV.34 : Spectres de fluorescence de l'échantillon dopé 1‰ selon la température, sous excitation à 16395 cm^{-1} (a) et selon la longueur d'onde excitatrice, à 78K (b).

D'après le diagramme de Tanabe Sugano (Figure IV.32), les niveaux émetteurs de fluorescence étant ceux de plus basse énergie, le signal fin est attribuable à la transition $^2E \rightarrow {}^4A_2$ (la finesse de ce signal est due au fait que ces deux niveaux possèdent la même configuration électronique (t_2^3)), et le signal large à la transition $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (associé à 2 niveaux de configuration électronique différente). La différence de forme du signal de fluorescence entre 300 et 78 K indique que les niveaux excités ^2E et $^4T_2$ sont en équilibre thermique, l'énergie du niveau $^4T_2$ étant légèrement supérieure à celle du niveau ^2E (Figure IV.32). Cette attribution est en accord avec les mesures de déclin de fluorescence (correspondant à la décroissance de l'intensité du signal de fluorescence en fonction du temps), reflétant la durée de vie de l'état excité. En effet, à 300K, le déclin est de quelques µs alors qu'à 78K de quelques ms car il est dominé, à haute température, par la transition $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, permise de spin et à basse température, par la transition $^2E \rightarrow {}^4A_2$, interdite de spin et donc moins probable, [56, 57]. Ces deux raies de fluorescence peuvent résulter d'un seul site

émetteur des ions Cr^{3+} caractérisé par un champ cristallin moyen, c'est à dire par une valeur Δ/B légèrement supérieure à 23, valeur du point de croisement des niveaux ^2E et $^4T_2$ (Figure IV.32) ou de deux sites émetteurs.

L'évolution des proportions relatives de ces deux bandes de fluorescence à 78K, non homothétique, en fonction de l'énergie excitatrice (Figure IV.34) montre que **ce signal de fluorescence résulte d'une distribution de sites émetteurs, au moins deux**. En effet, lorsque l'énergie de l'excitation diminue de 23585 cm^{-1} à 18180 cm^{-1}, gamme d'énergie correspondant à la transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ des ions Cr^{3+} (Figure IV.33a), la proportion relative de la composante large du signal de fluorescence (transition $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) augmente, puis pour des valeurs d'énergie inférieures à 18180 cm^{-1}, correspondant à la transition $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (Figure IV.33a), elle diminue. Ainsi, dans le cas où seulement les deux sites des ions Cr^{3+} observés par réflexion diffuse sont responsables de cette évolution de la fluorescence, le **site majoritaire** caractérisé par une plus faible valeur de champ cristallin (d'après les proportions relatives des deux composantes simulées de la Figure IV.33b) est caractérisé par une valeur de Δ/B légèrement supérieure à celle du point de croisement et est donc **émetteur à partir des niveaux ^2E et $^4T_2$** alors que le **site minoritaire** est à champ fort émettant uniquement à partir du **niveau ^2E**. En effet, à énergie d'excitation élevée, les niveaux $^4T_1$ des deux sites sont excités (Figure IV.33). Lorsque l'énergie excitatrice diminue, seul le niveau $^4T_1$ du site majoritaire, émetteur à partir des niveaux ^2E et $^4T_2$, est excité, ce qui engendre l'augmentation de la proportion relative de la raie de fluorescence émise à partir de $^4T_2$. Ensuite, les niveaux $^4T_1$ ne sont plus excités mais seulement les niveaux $^4T_2$ des deux sites, ce qui entraîne la diminution de la composante de fluorescence $^4T_2$. Si l'énergie d'excitation avait encore été diminuée, seul le niveau $^4T_2$ du site majoritaire aurait été excité et une augmentation de la fluorescence $^4T_2$ aurait de nouveau été observée.

Par conséquent, cette étude de l'environnement des ions Cr^{3+} dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ révèle vraisemblablement deux sites de champ cristallin relativement similaire pour les ions Cr^{3+}. Elle montre donc pour un même matériau une différence du nombre de sites pour les ions trivalents avec la RMN de ^{27}Al, ce qui montre que bien que le nombre de sites détectés est évidemment fonction de la technique utilisée. Par ailleurs cette étude montre également une répartition inhomogène des ions Cr^{3+} au sein des octaèdres de la structure.

L'ensemble de cette étude des environnements locaux des différents cations (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cs^+) constitutifs des hollandites de type $Ba_xCs_yC_{2x+y}Ti_{8-2x-y}O_{16}$ a révélé plusieurs caractéristiques générales de la structure hollandite:

- ***L'existence de plusieurs environnements (deux à trois sites) locaux des ions trivalents dans les sites octaédriques, différant par leur arrangement des cations Ba^{2+}/Cs^+ situés à proximité, plus exactement par le nombre de cations et de lacunes. Le nombre de sites différents n'est pas fonction de la nature ou du nombre des cations trivalents C***

introduits dans la hollandite mais uniquement du taux d'occupation des tunnels et de la proportion des cations Ba^{2+}/Cs^{+}.

- ***La répartition inhomogène des cations C au sein des octaèdres.***
- ***L'incorporation préférentielle des ions Cs^{+} à proximité des ions trivalents de grand rayon ionique.***

Nous allons nous intéresser maintenant à la hollandite selon une toute autre approche en déterminant sa structure électronique.

II. STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA HOLLANDITE

Nous avons approché la structure de bande de la hollandite par une méthode de liaisons fortes semi-empirique EHTB ('Extended Hückel Tight-Binding Method') dont le principe et les différentes notions utilisées par la suite sont détaillés en Annexe VII, en utilisant le logiciel CAESAR (acronyme de Crystal And Electronic Structure Analyzer). Ce calcul repose uniquement sur les orbitales de valence des atomes disposés selon la structure cristallographique de la hollandite. L'objectif de ce calcul n'est pas d'obtenir une structure de bande précise de la hollandite qui nécessiterait des méthodes ab-initio, mais de connaître les caractéristiques orbitalaires des extrema des bandes de valence et de conduction. Cette étude sera un aide à l'interprétation des spectres RPE des défauts crées par irradiation (paragraphe II du chapitre VI). Deux compositions modèles de hollandite sont étudiées dans ce travail: $BaAl_2Ti_6O_{16}$ et $BaAlFeTi_6O_{16}$. A notre connaissance, aucune donnée sur la structure électronique de ces matériaux n'est disponible.

II.1. Structure de bande de la hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$

II.1.1. Les paramètres d'entrée.

La structure cristallographique de cette hollandite est décrite par une maille triclinique dont les positions atomiques ont été déduites des affinements structuraux effectués par Cheary et al. sur les compositions $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ [1] ou $Ba_{1,109}Al_{2,216}Ti_{5,784}O_{16}$ [58] selon une maille quadratique (Tableau IV.17). La transformation en une structure triclinique est nécessaire pour tenir compte du fait que le site du baryum n'est pas totalement plein et que les positions décentrées des atomes de baryum de part et d'autre des plans miroirs ne peuvent être occupées simultanément (Figure IV.7). La composition considérée dans ce calcul est une formulation simplifiée $BaAl_2Ti_6O_{16}$ car les stœchiométries précédentes nécessiteraient la description d'un nombre trop important de mailles élémentaires, impliquant un temps de calcul très long.

Tableau IV.17 : Positions des sites cristallographiques de la hollandite lors d'une description quadratique de la maille.

Sites	$Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ [1] a= 9,9652 Å ; c=2,9246 Å			$Ba_{1,109}Al_{2,216}Ti_{5,784}O_{16}$ [58] a= 9,975 Å; c=2,92538 Å		
A	0	0	0,379	0	0	0,407
B	0,352	0,1668	0	0,3545	0,1692	0
O(1)	0,153	0,1965	0	0,1544	0,2018	0
O(2)	0,5392	0,1649	0	0,5414	0,1656	0

Les orbitales considérées sont les orbitales (3d, 4s, 4p) du titane, (3s, 3p) de l'aluminium, (6s, 6p) du baryum et (2s, 2p) de l'oxygène. Elles sont décrites par des orbitales de Slater dont les paramètres sont issus de différentes bases de données CRMM, ADF ou

Collected que nous choisissons au début du calcul (Tableau 1 de l'Annexe VII). Par ailleurs, nous avons considéré 2 mailles selon l'axe a de la structure cristallographique, 2 selon b et 8 selon c, le paramètre c étant plus petit que les deux autres. Les interactions entre deux orbitales sont considérées nulles lorsque les atomes sur lesquels elles sont centrées sont situés à une distance supérieure à 20 Å. Enfin, le calcul est effectué sur 81 points de l'espace réciproque définis à partir de 3 points selon a^* entre les coordonnées 0 et 0,5, 3 selon b^*, 9 selon c^* ; la paramètre c^* étant alors plus important.

II.2. La structure de bande de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$

Seule la structure de bande déterminée à partir de la base de données CRMM et des positions atomiques de la composition $Ba_{1,15}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ (Tableau IV.17) est décrite dans le cadre de ce mémoire. En effet, les différents calculs effectués en changeant de base de données ou de description de la structure de la hollandite conduisent à des caractéristiques très similaires de la structure de bande, décrites par la suite.

La structure de bande autour du gap de la hollandite, correspondant au haut de la bande de valence et au bas de la bande de conduction, est représentée sur la Figure IV.35. Les énergies des orbitales sont recalculées en prenant arbitrairement pour origine le dernier niveau occupé. Ce zéro d'énergie ne correspond donc pas au niveau de Fermi car ce dernier est situé, dans un isolant telle que cette hollandite, au milieu du gap. De toute manière, les valeurs des énergies ne sont pas prédites correctement par ce type de méthode semi-empirique. Les projections de la densité d'états sur les orbitales des atomes d'oxygène et des atomes de titane, également décrites dans la Figure IV.35 indiquent que le haut de la bande de valence est essentiellement constitué des orbitales 2p des atomes d'oxygène (les orbitales 2s étant plus profondes en énergie) et le bas de la bande de conduction est principalement composé des orbitales 3d des atomes de titane. La bande de conduction est, d'ailleurs, éclatée en deux sous-bandes résultant de la levée de dégénérescence des orbitales d du titane (t_{2g} et e_g) par le champ cristallin octaédrique, le bas de la bande de conduction étant constitué d'orbitales t_{2g}. La structure électronique de la hollandite, autour du gap, est ainsi très similaire à celle du rutile [59-62]. En effet, toutes deux résultent du diagramme d'énergie des octaèdres $(TiO_6)^{8-}$ constituant le squelette de ces matériaux.

La dispersion en énergie des orbitales de la hollandite est représentée sur la Figure IV.36a selon des directions particulières de la zone de Brillouin définies par les points Γ, X, M, R de l'espace réciproque (Figure IV.36b). Une forte dispersion du bas de la bande de conduction peut être observée selon la direction particulière MR, correspondant à l'axe c^* de la structure. Elle reflète ainsi la dispersion des orbitales t_{2g} du titane selon l'axe c, résultant d'interactions selon cette direction. Nous pouvions nous attendre à ce que les orbitales 2p de l'oxygène, et par conséquent le haut de la bande de valence, soient alors aussi fortement

dispersives selon cette direction, mais ce n'est pas le cas. En effet, l'axe c ne correspond à aucune direction des liaisons O-Ti-O des octaèdres mais à celle des atomes Ti-Ti (Figure IV.7). Par conséquent, cette dispersion ne peut pas être interprétée par des interactions entre les orbitales du titane et de l'oxygène mais plutôt entre les orbitales des différents titane selon l'axe c. Ces interactions métal-métal sont vraisemblablement rendues possibles par le fait que les octaèdres sont liés par des arêtes le long de l'axe c (Figure II.2.). Par ailleurs, la dispersion en énergie de la structure de bande montre que le matériau est un composé à gap direct.

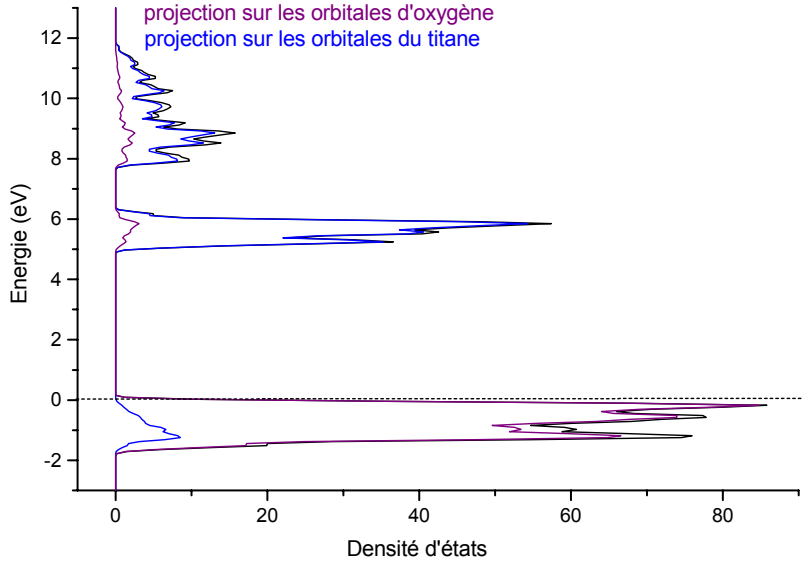


Figure IV.35 : Structure de bande autour du gap de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ représentant l'énergie des états en fonction de leur densité totale (représentée en noir) ou de leur densité projetée sur les atomes d'oxygène (en violet) ou sur les atomes de titane (en bleu).

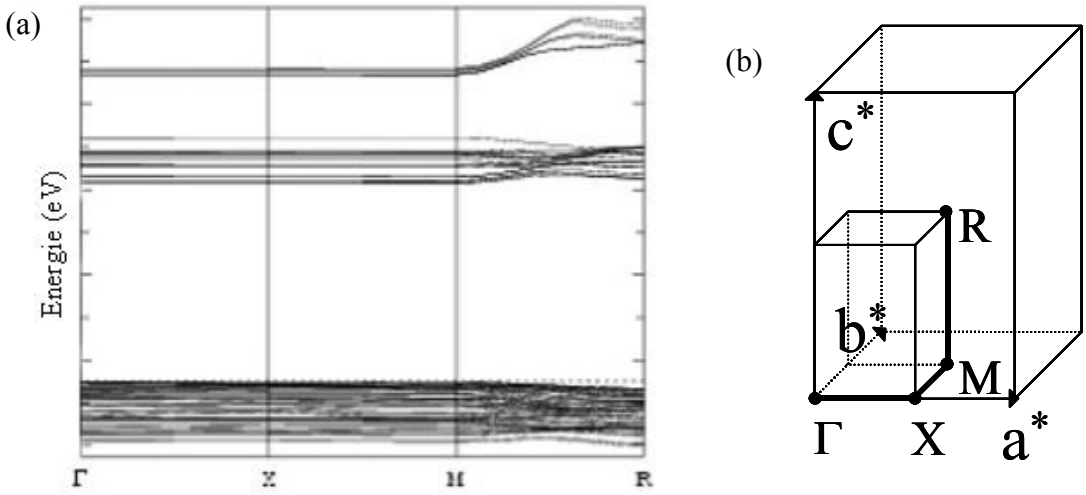


Figure IV.36 : Dispersion en énergie de la structure de bande de la hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$ (a) selon le chemin de l'espace réciproque reproduit en (b).

Nous nous sommes également intéressés au caractère liant/anti-liant des différentes liaisons chimiques impliquées dans les bandes de valence et de conduction, via la détermination des densités de populations de recouvrement entre les différents atomes, représentées sur la Figure IV.37. Une population de recouvrement positive (négative) correspond à une liaison liante (anti-liante). Comme le montre la Figure IV.37, le recouvrement entre les atomes de titane et d'oxygène, de nature liante dans la bande de valence et anti-liante dans la bande de conduction, domine très nettement les autres types d'interaction. D'autre part, le sommet de la bande de valence est caractérisé par des interactions oxygène-oxygène anti-liantes et des interactions cations-oxygène non-liantes. Ces dernières interactions cations-oxygène sont également non liantes dans le bas de la bande de conduction. Par ailleurs, les liaisons cations-cations sont pratiquement anti-liantes sur la totalité des états près du gap excepté à l'extrême bas de la bande de conduction pour la liaison Ti-Ti.

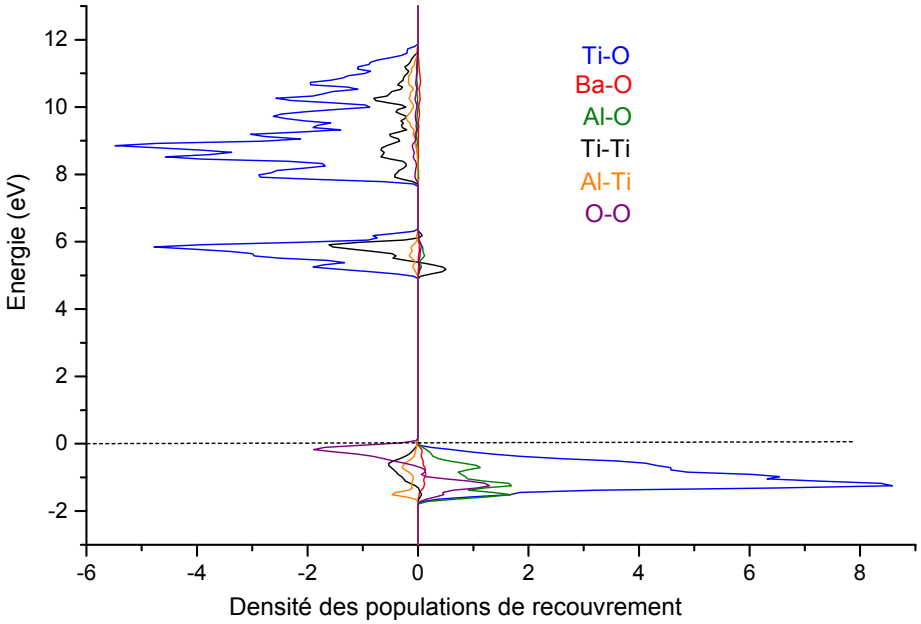


Figure IV.37 : Densité de populations de recouvrement entre les différents atomes de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ en fonction de l'énergie des états.

Néanmoins, ce calcul de structure de bande, reposant sur la méthode E.H.T.B., ne permet d'accéder ni à la valeur du niveau de Fermi, ni à celle du champ cristallin subi par les atomes de titane, pas plus qu'à celles des énergies absolues des orbitales de la hollandite. Cette méthode est cependant utile pour comprendre les caractéristiques orbitalaires des différentes bandes de la structure, comme nous l'avons montré précedemment. **Nous retiendrons notamment trois caractéristiques des extrema de bande de la hollandite qui seront importantes pour comprendre les défauts électroniques induits par les irradiations (chapitre V) :**

- **Caractère O-O antiliant du sommet de la bande de valence.**

- **Caractère Ti-O non liant et Ti-Ti légèrement liant du bas de la bande de conduction.**
- **Forte dispersion des orbitales du bas de la bande de conduction selon l'axe c.**

II.3. Calcul de la structure de bande de la hollandite de composition $BaAlFeTi_6O_{16}$

La détermination de cette structure de bande a été effectuée de manière semblable à la précédente en termes de paramètres d'entrée et de bases de données. Nous avons uniquement substitué un atome d'aluminium par un atome de fer sans changer les positions atomiques car il n'existe pas de données structurales dans la littérature concernant cette composition. Cette approximation est pondérée par le fait que nous avons observé que le choix des positions atomiques, lors de l'étude de $BaAl_2Ti_6O_{16}$, avait une faible incidence sur l'allure globale de la structure de bande du matériau. Les orbitales de valence du fer considérées sont les orbitales (4s, 4p et 3d).

Sa structure de bande limitée au haut de la bande de valence et au bas de la bande de conduction est représentée sur la Figure IV.38. Elle ressemble fortement à celle de la composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ à l'exception de deux bandes d'énergie, situées à l'intérieur du gap de la hollandite précédente. Ces dernières résultent essentiellement des orbitales 3d (t_{2g} et e_g) des atomes de fer et 2p des atomes d'oxygène appartenant aux octaèdres FeO_6, comme le montrent les courbes de densité d'états (Figure IV.38).

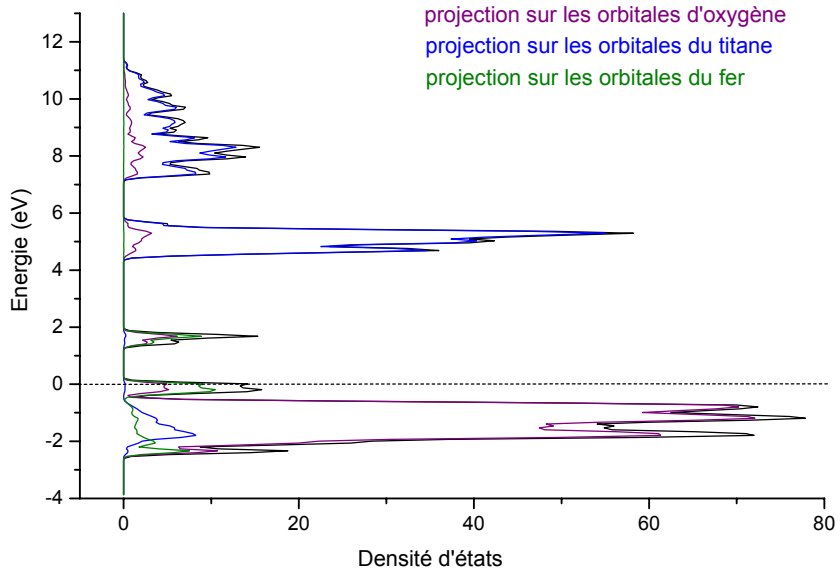


Figure IV.38 Structure de bande autour du gap de la hollandite de composition $BaAlFeTi_6O_{16}$ représentant l'énergie des états en fonction de leur densité totale (noir) ou de leur densité projetée sur les atomes d'oxygène (violet), de titane (bleu) et de fer (vert).

Par ailleurs, le dernier niveau occupé est situé dans une de ces bandes, ce qui confère un état métallique théorique à ce matériau, qui n'est bien évidemment pas observé. Ce résultat n'est pas si surprenant car la méthode de Hückel ne décrit qu'approximativement les répulsions

électroniques. Elle les considère uniquement via les énergies d'ionisation paramétrant les termes de la matrice de l'hamiltonien (Annexe VII). Par conséquent, elle ne tient pas compte des répulsions électroniques favorisant la configuration haut spin des ions Fe^{3+}. Or, les ions Fe^{3+} étant de configuration électronique $3d^5$, leur bande t_{2g} (constituée de 3 orbitales) n'est que partiellement remplie (au $5/6^{ème}$) dans une configuration bas spin, ce qui explique la position du dernier niveau occupé dans la structure de bande de cette hollandite. Ce calcul illustre donc les limitations de la méthode EHTB qui décrit assez mal les métaux de transition car les orbitales d étant peu diffuses engendrent d'importantes répulsions électroniques imparfaitement considérées par cette méthode. Par conséquent, il ne reflète pas la structure électronique réelle de la hollandite de composition $BaAlFeTi_6O_{16}$.

Ces calculs semi-empiriques de structure de bande des hollandites de type $BaAl_2Ti_6O_{16}$ ont notamment montré que le haut de la bande de valence est constitué des orbitales 2p de l'oxygène et le bas de la bande de conduction des orbitales 3d (t_{2g}) du titane. Par ailleurs, les liaisons cations-oxygène et oxygène-oxygène sont non-liantes et anti-liantes, respectivement, à l'extrême haut de la bande de valence. De plus, on note une forte dispersion des orbitales du titane selon l'axe des tunnels, résultant d'interactions Ti-Ti légèrement liantes à travers les arêtes des chaînes d'octaèdre le long de l'axe c de la structure. Dans le cas des hollandites de type $BaAlFeTi_6O_{16}$, cette méthode semi-empirique ne permet pas de décrire sa réelle structure électronique en raison de la description des répulsions électroniques.

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Au cours de ce chapitre, la majorité des échantillons de hollandite de composition générale $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) sur lesquels les effets des irradiations électroniques seront étudiés, ont été caractérisés, du point de vue structural, que ce soit à l'échelle macroscopique ou atomique, mais aussi au niveau de leur structure électronique (calcul de structure de bande).

Ces études structurales ont, tout d'abord, révélé la structure modulée de la hollandite, décrite par le groupe de superespace I4/m(00γ)00. Cette modulation est principalement unidimensionnelle selon l'axe c de la structure et repose sur une modulation du taux d'occupation et de position du baryum dans les tunnels qui engendre de légères variations en position des cations de la charpente. Le taux d'occupation influe ainsi fortement sur l'ordonnancement des cations Ba^{2+}/Cs^{+} dans les tunnels. Néanmoins, la nature des cations C influe également, à une moindre échelle, sur l'étendue et la dimension 1D/3D de cet ordre. En effet, l'ordonnancement des cations Ba^{2+}/Cs^{+} dépend également de leurs interactions entre les tunnels et pas seulement à l'intérieur des tunnels, sur des domaines localisés, de quelques dizaines d'angstrœms. Ces corrélations latérales sont alors sensibles à la nature des cations C. Par ailleurs, la nature du cation C influe surtout sur la structure moyenne des hollandites (paramètres de maille, taille des tunnels, longueurs de liaisons au sein des octaèdres, distorsion du polyèdre de coordination des cations Ba^{2+}). Ainsi, une telle structure présente une importante distribution des environnements locaux, en particulier des cations du squelette. Notamment, l'existence de deux à trois environnements locaux des ions trivalents (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) dans les sites octaédriques a été mise en évidence. Ces environnements diffèrent par l'arrangement des cations Ba^{2+}/Cs^{+} et des lacunes, situés dans les tunnels à proximité. La proportion relative de ces différents environnements des cations C dépend alors du taux d'occupation des tunnels et de la nature des cations Ba^{2+}/Cs^{+} dans ces derniers. Par contre, le nombre d'environnements mis en évidence n'est pas fonction de la nature des cations trivalents C introduits dans la hollandite. D'autre part, la répartition des cations C au sein des sites octaédriques ou des cations Ba^{2+}/Cs^{+} dans les sites des tunnels ne semble ni homogène, ni aléatoire. Notamment, les ions Cs^{+} s'insèrent vraisemblablement à proximité des cations C de rayon ionique élevé. L'ensemble de ces caractérisations locales nous sera très utile pour étudier les effets des irradiations simulant la désintégration du césium qui devraient induire uniquement de légères modifications structurales (chapitre V et VI). La structure électronique de la hollandite est aussi essentielle pour comprendre la formation sous irradiation de défauts ponctuels paramagnétiques. Les calculs de structure de bande ont principalement montré que, pour des hollandites de type $BaAl_2Ti_6O_{16}$, le haut de la bande de valence est constitué des orbitales 2p de l'oxygène et le bas de la bande de conduction des orbitales 3d (t_{2g}) du titane. Par ailleurs, les liaisons cations-oxygène et oxygène-oxygène sont non-liantes et anti-liantes, respectivement, à l'extrême haut de la bande de valence. Enfin des

interactions Ti-Ti ont été mises en évidence, à travers les arêtes des chaînes d'octaèdre le long de l'axe c de la structure.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] R. W. Cheary, J. Kwiatkowska, *Journal of Nuclear Materials* **125** (2), 236 (1984).
[2] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **B45**, 205 (1989).
[3] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B42** (3), 229 (1986).
[4] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B47**, 325 (1991).
[5] J. E. Post, C. W. Burnham, *American Mineralogist* **71**, 1178 (1986).
[6] R. W. Cheary, *Materials Science Forum* **27-28**, 397 (1988).
[7] E. Fanchon, *Etude structurale de conducteurs ioniques unidimensionels de type hollandite*, Thèse de l'Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble (1987).
[8] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 73 (1986).
[9] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B46** (3), 599 (1990).
[10] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).
[11] JANA2000, *http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/jana.html*.
[12] F. C. Mijlhoff, D. J. W. Ijdo, H. W. Zandbergen, *Acta Crystallographica* **B41**, 98 (1985).
[13] L. A. Bursill, G. Grzinic, *Acta Crystallographica* **B36**, 2902 (1980).
[14] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **A48**, 15 (1992).
[15] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 295 (1986).
[16] F. C. Mijhloff, D. J. W. Ijdo, H. W. Zandbergen, *Acta Crystallographica* **B41**, 98 (1985).
[17] W. Sinclair, G. M. Mclaughin, A. E. Ringwood, *Acta Crystallographica* **B36** (12), 2913 (1980).
[18] J. M. Loezos, T. A. Vanderah, A. R. Drews, *Powder Diffraction* **14** (1), 31 (1999).
[19] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. T. Qui, *Acta Crystallographica* **B42**, 162 (1986).
[20] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier Science, pp.233-334 (1988).
[21] X. J. Wu, Y. Fujiki, M. Ishigame, S. Horiuchi, *Acta Crystallographica* **A47**, 405 (1991).
[22] J. S. Hartman, E. R. Vance, *Journal of Materials Research* **9** (7), 1714 (1994).
[23] M. E. Smith, *Applied Magnetic Resonance* **4**, 1 (1993).
[24] R. J. Kirkpatrick, .
[25] T. Charpentier, *Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadripolaires dans les solides*, Thèse de l'Université Paris XI Orsay (1998).
[26] K. R. Whittle, G. R. Lumpkin, S. E. Ashbrook, *Material Research Society Symposium proceedings* **824**, CC4.5.1 (2004).
[27] J. Plévert, T. Okubo, Y. Wada, M. O'Keefe, T. Tatsumi, *Chemical Communications*, 2112 (2001).
[28] S. Sen, J. F. Stebbins, *Physical Review* **B50** (2), 822 (1994).
[29] S. Sen, J. F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **188**, 54 (1995).
[30] Z. N. Utegulov, M. A. Eastman, S. Prabakar, K. T. Mueller, A. Y. Hamad, J. P. Wicksted, G. S. Dixon, *Journal of Non-Crystalline Solids* **315**, 43 (2003).
[31] J. S. Hartman, E. R. Vance, W. P. Power, J. V. Hanna, *Journal of Materials Research* **13** (1), 22 (1998).
[32] K. R. Whittle, S. E. Ashbrook, S. A. T. Redfer, G. R. Lumpkin, J. P. Attfield, M. Dove, I. Farnan, *Material Research Society Symposium Proceedings* **807**, 339 (2004).

[33] T. J. Bastow, L. Murgaski, M. E. Smith, H. J. Whitfield, *Materials Letters* **23**, 117 (1995).
[34] R. Hussin, D. Holland, R. Dupree, *Journal of Non-Crystalline Solids* **232-234**, 440 (1998).
[35] T. J. Bastow, S. N. Stuart, *Chemical Physics* **143**, 459 (1990).
[36] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot, J. P. Coutures, *Journal of Physical Chemistry B.* **105**, 379 (2001).
[37] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 78ème edition (1997).
[38] M. Drofenik, D. Hanzel, *Materials Research Bulletin* **17**, 1457 (1982).
[39] M. Drofenik, L. Golic, D. Hanzel, V. Krasevec, A. Prodan, M. Bakker, D. Kolar, *Journal of Solid State Chemistry* **40**, 47 (1981).
[40] J. Teillet, *Les spectroscopies nucléaires RMN et Mössbauer*, Galerne, pp.7-10 (1993).
[41] M. Shiojiri, S. Sekimoto, T. Maeda, Y. Ikeda, K. Iwauchi, *Physic Status Solidi A* **84**, 55 (1984).
[42] F. Studer, C. Houpert, M. Toulemonde, E. Dartyde, *Journal of Solid State Chemistry* **91** (2), 225 (1991).
[43] Huheey, Keiter, Keiter, *Chimie inorganique*, Département De Boeck Université, Paris, Bruxelles, pp.187-190 (1996).
[44] S. Dïngkun, *Journal of Non-Crystalline Solids* **112**, 207 (1989).
[45] D. Gödeke, G. Müller, C. Rüssel, *Glastechnische Berichte Glass Science and Technology* **74** (6), 177 (2001).
[46] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Contemporary Physics* **29** (3), 235 (1988).
[47] L. G. J. de Haart, G. R. Meima, G. Blasse, *Materials Research Bulletin* **18**, 203 (1983).
[48] F. Durville, B. Champagnon, E. Duval, G. Boulon, *Journal of Physical Chemical Solids* **46** (6), 701 (1985).
[49] B. Henderson, A. Marshall, M. Yamaga, K. P. O'Donnell, B. Cockaynes, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **21**, 6187 (1988).
[50] P. Fabeni, G. P. Pazzi, L. Salvini, *Journal of Physical Chemical Solids* **52** (1), 299 (1991).
[51] T. Birchall, N. N. Greenwood, A. F. Reid, *Journal of the Chemical Society* **A**, 2382 (1969).
[52] C. Jousseaume, *Li_2MSiO_4:Cr (M=Mg, Zn): localisation du chrome dans la structure, caractérisation de ses états d'oxydation et propriétés optiques*, Thèse de l'Université Paris VI (2002).
[53] R. J. Landry, J. T. Fournier, C. G. Young, *The Journal of Chemical Physics* **46** (4), 1285 (1967).
[54] I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, C. Bob, *Journal of Materials Science* **33**, 357 (1998).
[55] I. Ardelean, M. Peteanu, V. Ioncu, N. Muresan, *Modern Physics Letters B* **15** (22), 941 (2001).
[56] F. Durville, B. Champagnon, E. Duval, G. Boulon, F. Gaume, A. F. Wright, A. N. Fitch, *Physics and Chemistry of Glasses* **25** (5), 126 (1984).
[57] M. Mortier, *Luminescence des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} dans $BaLiF_3$, $KMgF_3$ et $RbCaF_3$.*, Thèse de l'Université Paris VI (1994).
[58] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B43**, 28 (1987).
[59] L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffman, A. B. Kunz, *Physical Review B* **25** (12), 7157 (1982).
[60] A. Stashans, S. Lunells, R. W. Grimes, *The Journal of Physics and Chemistry of Solids* **57** (9), 1293 (1996).

[61] M. Kitamura, K. Inoue, H. Chen, *Materials Chemistry and Physics* **62** (2), 122 (2000).
[62] M. Kitamura, K. Inoue, C. Haydn, *Materials Chemistry and Physics* **56** (1), 1 (1998).

Chapitre V: Interaction rayonnement-matière / irradiations électroniques de la hollandite

I. Interaction des particules avec la matière 197

I.1. Interaction particule chargée –matière 197

I.1.1. Collisions élastiques 199

I.1.2. Collisions inélastiques 203

I.2. Interaction photon – matière 207

I.2.1. Effet photoélectrique 207

I.2.2. Effet Compton 208

I.2.3. Création de paires électron-positon 209

I.3. Effets des différents rayonnements au sein des matrices de stockage 210

I.3.1. Interaction des différentes particules avec les matrices de stockage 210

I.3.2. Mécanismes d'endommagement du matériau 213

I.4. Etudes antérieures sur l'effet des irradiations sur des matrices hollandite 216

I.4.1. Irradiations externes par des particules α 216

I.4.2. Irradiations externes par des neutrons 218

I.4.3. Irradiations par des ions lourds 218

I.4.4. Irradiations électroniques 219

II. Expériences d'irradiation électronique des échantillons de hollandite menées dans cette étude 221

II.1. Conditions d'irradiation 221

II.1.1. Dispositif expérimental 221

II.1.2. Détermination des principaux paramètres d'irradiation électronique 224

II.1.3. Les différentes campagnes d'irradiation menées au cours de cette étude 227

II.1.4. Notion de fluence ou de dose équivalente 228

II.2. Ce qu'il est possible de prévoir sur l'effet des collisions inélastiques sur la hollandite 228

II.3. Effet des collisions élastiques sur un matériau de type hollandite 230

II.3.1. Le nombre de déplacements atomiques 230

II.3.2. Les collisions secondaires 234

II.4. Comparaison des irradiations électroniques externes aux conditions réelles de stockage du césium radioactif 237

III. Conclusions du chapitre V 241

IV. Références bibliographiques du Chapitre V 243

Chapitre V: Interaction rayonnement-matière / irradiations électroniques de la hollandite

Les principales sources d'irradiation intervenant au cours du stockage des déchets radioactifs de haute activité sont la désintégration β des produits de fission (^{137}Cs et ^{90}Sr) et la désintégration α des actinides. **La radioactivité α** génère une particule α ($^{4}_{2}$He) d'énergie comprise entre 4,5 à 6 MeV, un noyau de recul de faible énergie (entre 70-100 keV) et des photons γ de quelques MeV comme l'illustre l'équation (V.1).

$$^{A}_{Z}X \xrightarrow{\alpha} {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He(=\alpha) + \gamma \qquad \textbf{(V.1)}$$

La désintégration β⁻ produit, quant à elle, des électrons énergétiques (de 0,1 à 1,18 MeV), des noyaux de recul de très basse énergie (de l'ordre de quelques eV) et des photons γ (équation (V.2)).

$$^{A}_{Z}X \xrightarrow{\beta} {}^{A}_{Z+1}Y + {}^{0}_{-1}e^{-} + \gamma \qquad \textbf{(V.2)}$$

Ces irradiations endommagent la matrice de stockage à travers différents processus [1-3] :

- Les **collisions élastiques** entre les particules issues des désintégrations (particules α et β, noyaux de recul) et les atomes de la matrice.
- Les effets **d'ionisation et d'excitation électronique** provoqués par les particules α et β et les rayons γ.
- La **transmutation** de l'élément radioactif initialement incorporé dans la matrice, provoquant un changement de valence et de rayon ionique, comme l'indique l'équation (V.3) lors de la désintégration β du césium [4].

$$_{56}Cs^{+}(r = 1{,}74\text{Å}) \xrightarrow{\beta} {}_{57}Ba^{2+}(r = 1{,}42\text{Å}) + \beta + \gamma \qquad \textbf{(V.3)}$$

La proportion relative des deux premiers processus dépend de la nature et de l'énergie du rayonnement comme le montre la première partie de ce chapitre (paragraphe I). L'interaction entre ces différentes particules et la matière est traitée de façon générale, en insistant toutefois davantage sur les particules β qui interviennent lors du confinement du césium dans la hollandite. Cette vision globale est choisie afin de mieux appréhender les phénomènes consécutifs à la désintégration β et notamment d'insister sur la différence entre les irradiations β et α. Notons que les effets des irradiations α ont été, de loin, les plus étudiés, par irradiation interne (auto-irradiation à l'aide de radionucléides incorporés dans la matrice) ou externe

(bombardements à l'aide d'ions lourds ou de particules α) sur les matrices de stockage, que celles-ci soient directement destinées à accueillir les radionucléides α (zirconolite, perovskite par exemple) ou que celles-ci soient susceptibles d'être soumises à l'effet des radionucléides α incorporés dans des phases environnantes (cas de la hollandite dans les céramiques polyphasées SYNROC par exemple). Ces études sont initiées par le fait que ces irradiations génèrent d'importants déplacements atomiques dans le matériau qui peuvent affecter ses propriétés physico-chimiques. Cependant, dans le cadre du confinement spécifique du césium radioactif, seuls les effets de la **désintégration β du césium radioactif** (rayonnements β et γ) sont à considérer et le comportement de la hollandite sous irradiation α, étudié dans la littérature, ne peut pas être extrapolé à des irradiations β comme le montre le paragraphe I de ce chapitre. Lors de leur transmutation, les isotopes radioactifs du césium (^{134}Cs, ^{135}Cs, ^{137}Cs) émettent des rayons γ et des particules β d'énergie moyenne 0,6 MeV. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés aux effets d'irradiation des particules β, que nous avons simulées par des électrons produits par un accélérateur Van de Graaff. Les conditions opératoires de ces irradiations externes ainsi que l'étude des effets d'irradiation escomptés (à la vue du paragraphe I) et leur extrapolation aux conditions réelles de stockage du césium radioactif sont développées dans le paragraphe II de ce chapitre. Les irradiations que nous avons réalisées concernent essentiellement une hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, prise comme référence dans la suite de ce mémoire. Cette composition, relativement simple, a été largement étudiée par rapport aux autres formulations présentées dans les chapitres précédents car elle conduit à une structure constituée uniquement de baryum dans les tunnels et d'ions aluminium pour les ions trivalents. Ces derniers, non paramagnétiques, ne gênent donc pas la détection de défauts ponctuels paramagnétiques par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), technique couramment employée lors de cette étude. C'est cette hollandite de référence qui nous avons utilisée pour comprendre les phénomènes associés aux irradiations β et la stabilité thermique des défauts.

I. INTERACTION DES PARTICULES AVEC LA MATIERE

Dans ce paragraphe issu d'une étude bibliographique [5-7], nous présenterons deux types de particules incidentes: les particules chargées (ions et électrons) et les photons γ qui diffèrent notamment par leurs mécanismes d'interaction avec la matrice. Les études d'irradiation menées sur la hollandite, antérieures à notre travail, sont également détaillées par la suite.

I.1. Interaction particule chargée –matière

Considérons tout d'abord le cas d'une particule chargée (ion, électron ou particule β) avec les atomes de la matrice, ces particules pouvant être générées in-situ dans la matrice (auto-irradiation) ou provenant de l'extérieur (irradiation externe). Quelle que soit son origine, le parcours de la particule chargée incidente dans la matière donne lieu à des interactions avec les particules chargées (noyaux, électrons) du matériau-cible qui peuvent être répertoriées en 3 catégories principales selon que la collision est élastique (conservation de l'énergie cinétique E_c du système particule incidente-particule de la cible) ou inélastique (non conservation de E_c, variation de l'énergie potentielle des constituants du système) sur les électrons ou les noyaux du matériau cible:

- **Collisions élastiques avec les noyaux**. Elles induisent les déplacements des atomes du matériau-cible pouvant conduire à de fortes modifications structurales (cas de matrices cristallines) et des phénomènes de diffusion des particules incidentes sans générer d'excitations électroniques ou d'ionisations du matériau cible. Ce processus est majoritaire pour des ions incidents de quelques keV/uma[1], comme l'illustre la Figure V.3. du paragraphe I.1.2.

- **Collisions inélastiques avec les noyaux**. La particule incidente est déviée par les forces coulombiennes exercées par le noyau (barrière coulombienne) et son ralentissement induit l'émission d'un rayonnement de freinage (rayonnement de Bremsstrahlung). Cette interaction peut aussi se traduire par des phénomènes nucléaires (noyaux portés à des états excités, réactions nucléaires) mais la probabilité de tels effets est faible. Ces collisions inélastiques sont négligeables pour des ions lourds d'énergie inférieure au GeV mais doivent être considérées pour *les électrons au-delà de quelques MeV*.

- **Collisions inélastiques avec les électrons**. La particule chargée exerce des forces coulombiennes sur les électrons de la matrice et leur transfert une partie de son énergie. Si l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison des électrons des atomes de la cible, l'électron est arraché et il y a donc ionisation. Par contre, il y a uniquement excitation si l'énergie transférée est inférieure à l'énergie d'ionisation: l'électron change d'état quantique vers un niveau énergétique supérieur. Ces collisions sont prédominantes devant les collisions

[1] 1 u.m.a.(unité de masse atomique): 1,65983 10^{-27} kg

élastiques avec les noyaux pour des ions d'énergie supérieure à quelques dizaines de keV/uma [8], comme l'illustre aussi la Figure V.3. du paragraphe I.1.2.

Tout au long de son parcours, la particule chargée va donc perdre son énergie par ces différentes interactions. Une manière de quantifier cette perte d'énergie consiste à définir son **Transfert d'Energie Linéique (TEL)**, appelé aussi le **pouvoir d'arrêt pour les ions**, qui traduit l'énergie transférée à la cible par unité de longueur de la trajectoire de la particule incidente. Le TEL s'exprime alors selon l'équation (V.4) comme la somme de la perte d'énergie élastique et inélastique.

$$\mathrm{TEL} = (-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}) = (-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}})_{\text{élastique}} + (-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}})_{\text{inélastique}} \qquad \textbf{(V.4)}$$

Dans le cas des ions, les collisions élastiques et inélastiques concernent les noyaux et les électrons, respectivement. Par conséquent, le TEL est directement décrit par l'équation (V.5).

$$\mathrm{TEL} = (-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}) = (-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}})_{\mathrm{nucl}} + (-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}})_{\mathrm{elec}} \qquad \textbf{(V.5)}$$

Ces interactions sont supposées, le plus souvent, s'effectuer entre 2 particules uniquement et sont considérées indépendantes entre elles. Par conséquent, le nombre d'interactions entre la particule incidente d'énergie E_1, de charge Z_1 et de masse M_1 lorsqu'elle parcourt une épaisseur dx du matériau cible sera donnée par $N.d\sigma(E,T)dx$, où N représente le nombre de centres diffuseurs par unité de volume (noyaux ou électrons) et $d\sigma$ la probabilité pour une particule d'énergie E de transférer une énergie T à un de ces centres. **$d\sigma$** est aussi appelée la **section efficace différentielle** et dépend de l'interaction mise en jeu. Le TEL sera donc obtenu en intégrant $N \cdot T \cdot d\sigma.$ sur toutes les valeurs possibles de T comprises entre 0 et **l'énergie maximale transférée T_m** (équation (V.6)).

$$(-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}) = N\int_{0}^{T_m} T.d\sigma(E,T) \qquad \textbf{(V.6)}$$

Le **parcours R** de la particule chargée d'énergie incidente E_1 dans la matière résulte directement de ce TEL (Figure V.1) et s'exprime alors selon l'équation (V.7).

$$R(E_1) = \int_{E_1}^{0} \frac{1}{\frac{dE}{dx}} \cdot dE \qquad \textbf{(V.7)}$$

Comme la particule incidente peut subir de nombreuses déviations, le **parcours projeté R_p** est souvent utilisé : il est défini comme la projection de R selon la direction de la particule incidente (Figure V.1).

Ces différentes notions dépendent donc toutes de la section efficace différentielle $d\sigma(E,T)$ reflétant la nature de l'interaction entre les particules. Lors des irradiations par des ions, deux modèles d'interaction sont utilisés selon la vitesse de l'ion par rapport à la vitesse de ses électrons v_e donnée par $v_0 \cdot Z_1^{2/3}$ (v_0 est la vitesse de Bohr). En effet, pour une vitesse

du projectile très supérieure à v_e, l'interaction s'établit entre deux charges ponctuelles alors que pour de faibles vitesses, la particule incidente et cible ont tendance à former une quasi-molécule pendant l'interaction. Par conséquent, ces deux domaines de vitesse sont différenciés pour décrire les collisions élastiques avec les noyaux de la matrice et les collisions inélastiques avec les électrons et les noyaux détaillées par la suite.

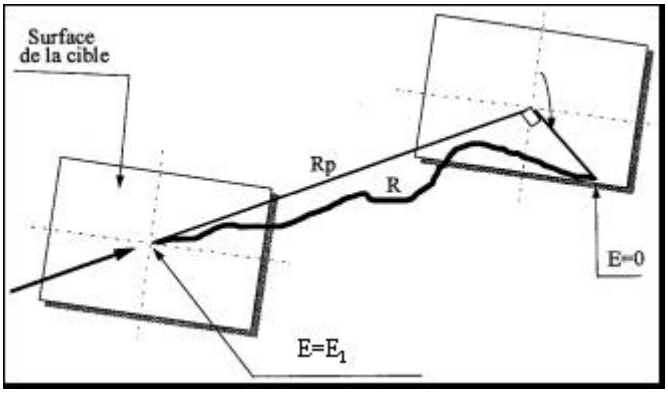


Figure V.1 : Parcours projeté Rp d'une particule pénétrant dans la matière [9].

I.1.1. Collisions élastiques

Ces chocs ballistiques s'effectuent entre la particule incidente et les noyaux de la matrice, considérés comme des charges ponctuelles lorsque la vitesse incidente du projectile est grande ou comme une molécule lorsqu'elle est faible.

I.1.1.1. Domaine des ions à grande vitesse (> 10-100 keV/uma)

A ce domaine de vitesse, sont associées le plus souvent les interactions avec les particules α ou les noyaux de recul, au début de leur parcours lorsque leur énergie est supérieure à plusieurs centaines d'eV. Elles regroupent la majorité des irradiations externes simulant les effets d'auto-irradiation, ces dernières étant le plus souvent effectuées à plus haute énergie que les particules réelles afin d'obtenir une quantité d'échantillon irradié suffisante pour les caractérisations.

Dans ce domaine, l'interaction peut être alors décrite par un potentiel purement coulombien entre deux charges ponctuelles 1 et 2 de charges Z_1 et Z_2 décrit par l'équation (V.8), où r est la distance entre les particules.

$$V(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \textbf{(V.8)}$$

A proximité de la particule 2 immobile, la particule incidente 1 subit alors une répulsion coulombienne qui la fait dévier d'un angle θ (Figure V.2) . Cet angle est d'autant plus important que la particule incidente est légère.

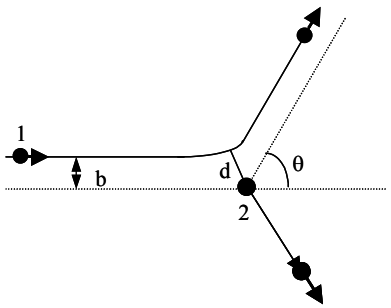


Figure V.2 : Collision élastique entre 2 particules avec b le paramètre d'impact et d la distance minimale d'approche.

En appliquant la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système, l'énergie transférée au cours d'une collision élastique est donnée par l'expression (V.9):

$$T = T_m \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \textbf{(V.9)}$$

où **T_m est l'énergie maximale transférée** qui a lieu lors d'un choc frontal (θ =180°), c'est à dire lorsque le paramètre d'impact b, distance entre la particule 2 et la trajectoire initiale de la particule 1, est nul (équation (V.10) et Figure V.2).

$$b = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_1} \tan^{-1}\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \textbf{(V.10)}$$

T_m est exprimée par l'équation (V.11). **Cette énergie est maximale quand les masses M_1 et M_2 de la particule incidente et cible sont égales.**

$$T_m = \frac{4M_1M_2}{\left(M_1 + M_2\right)^2} E_1 \qquad \textbf{(V.11)}$$

La section efficace différentielle d'interaction est donnée par la formule de Thompson dans laquelle V_1 est la vitesse de la particule 1 :

$$d\sigma = 2\pi b db = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{2\pi(Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 V_1^2} \cdot \frac{1}{T^2} \qquad \textbf{(V.12)}$$

$d\sigma$, reflétant la probabilité de transférer l'énergie T, est alors inversement proportionnelle au carré de la vitesse de la particule incidente et de l'énergie transférée T. Par conséquent, les particules subissent principalement de faibles transferts d'énergie et ces transferts sont d'autant plus probables que la vitesse de la particule incidente V_1 est faible. **La section efficace est, par ailleurs, plus élevée pour des particules cibles de charge Z_2 importante** (équation(V.12)).

La perte d'énergie par choc ballistique avec les noyaux peut s'exprimer selon l'équation (V.13), où d est la distance minimale d'approche définie par $2b\tan(\theta/2)$ (Figure V.2) et a est le rayon du nuage électronique de l'atome cible qui définit la limite supérieure du paramètre b (ou de T_{min}) utilisable dans ce modèle car au-dessus, la particule incidente considère la particule cible comme neutre et ne lui transmet pas d'énergie.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} = 2\pi N \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 V_1^2} \ln\left(\frac{T_m}{T_{min}}\right)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} = 4\pi N \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 V_1^2} \ln\left(\frac{2\sqrt{a^2 + (\frac{d}{2})^2}}{d}\right) \quad \textbf{(V.13)}$$

I.1.1.2. Domaine des ions à faible vitesse

Lorsque la vitesse du projectile est faible, la distance minimale d'approche est grande (équation (V.10)), ce qui engendre notamment qu'il n'interagit plus qu'avec les noyaux des matrices. Il devient alors nécessaire de considérer un autre potentiel de Coulomb de type Thomas-Fermi qui considère l'écrantage des électrons (projectile et cible) décrit par l'équation(V.14), où Φ et a représentent, respectivement, la fonction et le rayon d'écran de Thomas-Fermi. Diverses formes analytiques de Φ et a peuvent être utilisées mais ne seront pas explicitées dans le cadre de ce mémoire.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad \textbf{(V.14)}$$

Ce domaine de vitesse concerne les particules chargées proches de la fin de leur parcours

I.1.1.3. Quelques généralités sur les déplacements atomiques

Ces collisions élastiques peuvent générer des déplacements atomiques dans la cible selon l'énergie transférée T. La probabilité ν (T) pour que la particule cible ayant reçu l'énergie T soit déplacée de son site, est exprimée par une fonction Heaviside définie ci-dessous:

$$\nu(T)=0 \text{ si } T<E_d$$
$$\nu(T)=1 \text{ si } T>E_d$$

où E_d est l'énergie seuil de déplacement. **La section efficace totale de déplacement σ_d** (exprimée en barn : 1 barn=10^{-24} cm^2) est alors donnée par l'équation (V.15), $d\sigma(E_1,T)$ étant la section efficace différentielle pour une particule incidente d'énergie E_1:

$$\sigma_d(E_1) = \int_0^{T_m} \nu(T) \cdot d\sigma(E_1, T) \quad \textbf{(V.15)}$$

L'énergie de déplacement E_d dépend de la nature des atomes de la cible mais aussi de la structure de la cible. En effet, E_d correspond à l'énergie nécessaire pour casser les liaisons de l'atome à déplacer et pour franchir la barrière de potentiel entre son site initial et la position finale qu'il va désormais occuper. De manière implicite, elle comprend notamment le volume de recombinaison dans lequel un interstitiel est instable et se recombine spontanément avec la lacune venant d'être créée (paire de Frenkel), l'atome n'est donc pas déplacé. Cette énergie de déplacement peut, par ailleurs, être anisotrope selon la structure du matériau. Malheureusement, peu de données sont disponibles dans la littérature pour les céramiques

utilisées pour le stockage des déchets nucléaires. De plus, E_d est difficile à déterminer expérimentalement car les défauts détectés induits doivent être des défauts simples (tels que des paires de Frenkel) et non secondaires (comme des agrégats ou des défauts résultant de plusieurs déplacements atomiques) pour que leur concentration soit directement proportionnelle à la concentration de défauts induits par irradiation. Généralement, E_d est de quelques dizaines d'eV. Quelques valeurs sont données dans le Tableau V.6 du paragraphe II.3.

D'autre part, les **collisions secondaires** sont le plus souvent considérées dans le calcul de la section efficace σ_d (équation (V.15)) en utilisant la fonction $\nu(T)$ du modèle de Kinchin-Pease défini par les équations (V.17) car elles peuvent engendrer aussi des déplacements atomiques. En effet, si l'énergie du premier atome touché (PKA Primary Knock Atom) est supérieure à E_d, il sera déplacé de son site. Ce dernier peut alors jouer le rôle de projectile (d'où le terme secondaire) et déplacer un autre atome de la cible, si son énergie est supérieure à $2E_d$. Une **cascade de déplacements** peut ainsi se développer.

$$\begin{aligned} &\nu(T)=0 \text{ si } T<E_d \\ &\nu(T)=1 \text{ si } E_d<T<2.E_d \\ &\nu(T)=\frac{T}{2.E_d} \text{ si } T>2.E_d \end{aligned} \qquad \textbf{(V.16)}$$

Le **nombre de Déplacements Par Atome (dpa)** peut être alors exprimé par l'équation (V.17) où ϕ représente la **fluence** (nombre de particule incidentes /cm^2)

$$dpa = \sigma_d \cdot \phi \qquad \textbf{(V.17)}$$

I.1.1.4. Cas particulier des irradiations électroniques

L'interaction entre les électrons et la matière devrait être décrite par des modèles dérivés de la mécanique quantique relativiste en raison de la faible masse des électrons. Néanmoins, elle peut être traitée de manière approximative par la mécanique classique avec un traitement relativiste. L'énergie maximale transférée T_m par un électron incident de masse m_e et d'énergie E_1 à un noyau de la cible est alors décrite par l'équation (V.18), où c est la vitesse de la lumière (3. 10^8 m.s^{-1} ; $m_e c^2$= 511 keV).

$$T_m = 2\frac{M_2 E_1\left(E_1 + 2m_e c^2\right)}{(m_e + M_2)^2 c^2 + 2M_2 E_1} \approx 2\frac{E_1\left(E_1 + 2m_e c^2\right)}{M_2 c^2} \qquad \textbf{(V.18)}$$

T_m est alors d'autant plus important pour des particules cibles légères (maximum quand M_1=M_2 dans l'équation (V.11)) **et que l'énergie des électrons incidents est grande**.

La section efficace différentielle dσ pour un électron est le plus souvent calculée selon la relation de Mc Kinley Feshbach (d$\sigma_{McF,}$ traitement quantique), équation (V.19), exprimée à partir de la section efficace de Darwin (d$\sigma_{DR,}$ traitement relativiste de la mécanique classique), équation (V.20), avec $\beta=\frac{V_1}{c}$ et α la constante de structure fine $\alpha=\frac{1}{137}$.

$$d\sigma_{McF}(T) = d\sigma_{DR}(T)\cdot\left\{1-\beta^2\frac{T}{T_m}+\alpha\beta\pi\cdot\left(\frac{T}{T_m}\right)^{1/2}\cdot\left[1-\left(\frac{T}{T_m}\right)^{1/2}\right]\right\} \quad \textbf{(V.19)}$$

$$d\sigma_{DR}(T) = 4\pi\cdot\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\cdot\left(\frac{Z_2e^2}{2m_eV_I^2}\right)^2(1-\beta^2)\cdot\frac{T_m}{T^2} \quad \textbf{(V.20)}$$

Par conséquent, **la probabilité de transférer l'énergie T est plus importante pour des particules cibles de charge élevée** et pour des faibles valeurs de T, en accord avec le traitement classique des ions (équation (V.12)). Cette probabilité est aussi **favorisée par une faible vitesse de l'électron incident.** La perte d'énergie de l'électron, la section efficace de déplacement et le nombre de dpa sont calculés à partir des relations usuelles (V.6), (V.15), (V.17) en considérant les expressions (V.19) et (V.18) de dσ et de T_m.

L'interaction entre l'électron et un atome léger (a) permet donc un transfert d'énergie important qui peut le déplacer. Cet atome léger peut alors transmettre une énergie plus importante à l'atome lourd (b) (masses voisines) que lors d'une collision directe de l'électron avec un atome lourd comme le montre le rapport des T_m par les processus indirects ($T_{m,\,e^-/a/b}$) et directs ($T_{m,\,e^-/b}$) donné par l'équation (V.21).

$$\frac{T_{m,e^-/a/b}}{T_{m,e^-/b}} = \frac{4}{\left(\frac{M_a}{M_b}+1\right)^2} \quad \textbf{(V.21)}$$

La probabilité de ce processus indirect reste néanmoins très faible, surtout qu'une interaction directe avec un atome lourd aura une probabilité plus forte que celle avec un atome léger (équation (V.20)).

Une irradiation électronique induit un nombre de déplacements atomiques relativement faible en comparaison des irradiations par des ions en raison de la grande différence de masse entre un électron et les noyaux de la cible. Elle génère principalement des défauts isolés alors que les ions provoquent des cascades de déplacement. Par ailleurs, l'électron incident sera fortement dévié (par rapport aux ions), ce d'autant plus que la charge du noyau sera forte et que la vitesse de l'électron sera faible. La trajectoire d'un électron est dite 'sinueuse'.

I.1.2. Collisions inélastiques

L'interaction a lieu, cette fois-ci, entre la particule incidente et les **électrons** de l'atome cible. A l'opposé des collisions élastiques, l'énergie interne de la cible est modifiée notamment par excitation électronique et ionisation. Deux domaines de vitesse doivent être aussi traités séparément pour cette interaction.

I.1.2.1. Domaine des grandes vitesses (> 1 MeV/uma)

L'interaction est à nouveau considérée entre 2 charges ponctuelles, comme pour les collisions élastiques dans ce domaine de vitesse. Les expressions du paragraphe I.1.1.1 sont

donc simplement modifiées en remplaçant $M_2=m_e$ et $Z_2=1$. Cependant, les bornes d'intégration considérées sont différentes. La borne supérieure T_m (l'énergie maximale transférée) est alors approximativement égale à $2m_eV_1^2$ selon l'équation (V.11) car $M_1 / m_e >> 1$ et la borne inférieure T_{min} considérée est la valeur moyenne de l'énergie minimale d'excitation de tous les électrons de l'atome 2, qui est aussi appelée la constante d'ionisation I. Ainsi, le transfert d'énergie linéique électronique pour Z_2 électrons est donné par la formule de Bethe-Bloch (équation (V.22)).

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{inel} = 2\pi N \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 V_1^2} \ln\left(\frac{T_m}{T_{min}}\right)$$
$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{inel} = 2\pi N Z_2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{Z_1^2 e^4}{m_e V_1^2} \ln\left(\frac{2m_e V_1^2}{I}\right) \quad \textbf{(V.22)}$$

La constante I regroupe les propriétés globales du matériau (niveaux et sections efficaces d'excitations). Comme elle est difficile à calculer, elle est le plus souvent paramétrisée en fonction de Z_2.

Des corrections supplémentaires peuvent être ajoutées à cette expression du TEL, notamment celle de la densité de charge (-δ) due à la polarisation de la cible par le champ électrique de la particule incidente. Le champ électrique dû au projectile ressenti par les électrons éloignés est alors réduit. Cette correction est plus importante pour un matériau dense. Une correction atomique $(-C / Z_2)$ ('shell correction') qui tient compte du fait qu'à basse énergie les particules ont peu de chance d'interagir avec les électrons des orbites les plus profondes du cortège électronique, peut être aussi considérée [10]. Des termes relativistes $-\ln(1-\beta^2)-\beta^2$ peuvent être aussi pris en compte. L'ensemble de ces corrections constitue la version relativiste de Fano de la formule de Bethe-Bloch. La perte d'énergie électronique évolue ainsi selon $\ln(E_1)/E_1$. **Les transferts d'énergie sont donc inversement proportionnels à l'énergie de la particule incidente** ($\ln(E_1)/E_1 \approx 1/E_1$ à vitesse élevée) et sont donc relativement faibles par rapport à E_1. Par ailleurs, la trajectoire des particules incidentes est peu déviée étant donné la faible masse des électrons.

Si les termes logarithmiques du TEL des collisions élastiques et inélastiques sont négligés, leur rapport (équation (V.23) [10] montre que **les collisions inélastiques sont majoritaires dans ce domaine de vitesse forte** (Figure V.3).

$$\frac{(-\frac{dE}{dx})_{nucl}}{(-\frac{dE}{dx})_{el}} = \frac{Z_2 m_e}{M_2} \approx \frac{1}{3600} \quad \textbf{(V.23)}$$

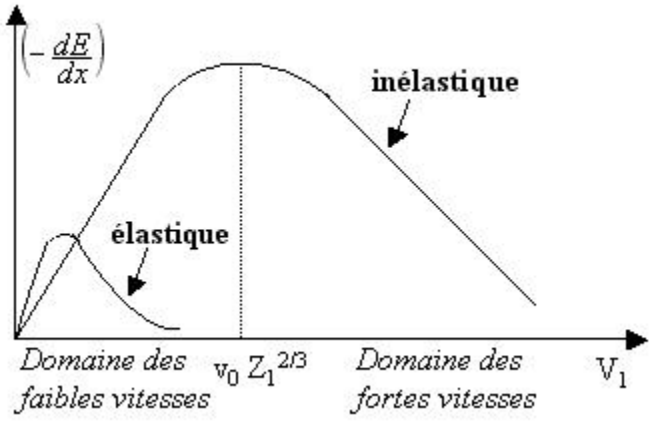


Figure V.3 : Evolution du transfert d'énergie linéique TEL dans le cas d'une interaction entre une particule incidente de vitesse V_1 et de charge Z_1 et les particules chargées de la matrice (collisions inélastiques avec les électrons, élastiques avec les noyaux).

I.1.2.2. Domaine des faibles vitesses : (< 1 MeV/uma)

De même que dans le cas des collisions élastiques, il est nécessaire de considérer un potentiel d'interaction écranté. Lindhard et Scharff donnent une expression de la perte inélastique en utilisant le rayon d'écran de Thomas-Fermi qui montre qu'elle varie comme la vitesse de la particule incidente. Dans ce domaine de vitesse, l'interaction élastique avec les noyaux est prépondérante (Figure V.3).

I.1.2.3. Cas des irradiations électroniques

La perte d'énergie inélastique des électrons incidents due aux collisions avec les électrons de la cible est dérivée de la formule de Bethe (équation (V.24)) en considérant que l'interaction a lieu entre 2 particules de même masse et que la trajectoire de l'électron est fortement sinueuse. En première approximation**, elle est inversement proportionnelle à l'énergie cinétique de l'électron incident.**

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{inel} = 2\pi N Z_2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{e^4}{m_e V_1^2}\left\{\ln\left(\frac{m_e V_1^2 E_1}{2I^2(1-\beta^2)}\right) - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right)\ln 2 + (1-\beta^2) + \frac{1}{8}(1-\sqrt{1-\beta^2})^2 - \delta\right\} \quad \textbf{(V.24)}$$

La perte inélastique avec les électrons atomiques n'est pas la seule à considérer dans le cas d'irradiations électroniques. En effet, de part leur faible masse, les électrons peuvent être ralentis par d'autres processus: **rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)** et de Cerenkov. Un électron se déplaçant au voisinage d'un noyau (interaction inélastique avec les noyaux) est fortement dévié par son champ coulombien. Il subit alors une accélération $\gamma = \frac{Z_2 e^2}{M_2 r}$, puis émet un rayonnement X d'énergie proportionnelle à γ^2 et ralentit (Figure V.4).

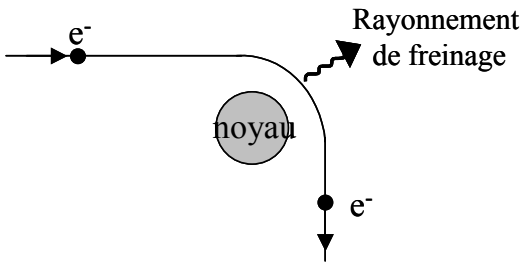


Figure V.4. Collisions inélastiques avec les noyaux de la cible induisant un rayonnement de freinage

La perte d'énergie due au rayonnement de freinage est déduite de l'intégration de la section efficace différentielle d'émission d'un photon d'énergie E_γ sur toute la gamme d'énergie des photons émis. Elle est donnée par l'équation (V.25) si $m_e c^2 << E_1 << 137 m_e c^2 Z_2^{1/3}$ et par l'équation (V.26) si $E_1 >> 137 m_e c^2 Z_2^{1/3}$.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad} = 4NE_1\alpha Z_2^2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{2E_1}{m_e c^2}\right) - \frac{1}{3} - f(Z_2)\right] \quad \textbf{(V.25)}$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad} = 4NE_1\alpha Z_2^2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{183}{Z_2^{1/3}}\right) - \frac{1}{18} - f(Z_2)\right] \quad \textbf{(V.26)}$$

où f est une fonction dépendant uniquement de Z_2. Cette perte d'énergie est donc proportionnelle à E_1 et à Z_2. **Sa contribution devient importante à très haute énergie incidente (E_1>>1 MeV)**. Elle est égale à la perte d'énergie par collisions lorsque $E_1 \approx \frac{817}{Z_2} MeV$.

Le rayonnement de Cerenkov se produit lorsqu'une particule chargée se déplace plus vite que la vitesse de la lumière à travers la matière. Il se produit alors une onde de choc électromagnétique similaire à une onde de choc acoustique produite lorsqu'un objet dépasse la vitesse du son. Cette contribution est néanmoins très faible comparée aux autres interactions.

Ainsi, les particules chargées interagissent avec la matière par collisions élastiques (déplacements atomiques) avec les noyaux et par collisions inélastiques avec les électrons (excitations et ionisations) ou avec les noyaux (rayonnement de freinage, excitation coulombienne). A faible énergie incidente, les chocs ballistiques dominent ces interactions alors qu'à forte énergie les interactions prédominantes sont inélastiques. Pour le cas des irradiations électroniques qui nous intéressent particulièrement dans notre étude, les collisions élastiques sont le plus souvent relativement faibles, étant donné la différence de masse entre l'électron incident et les noyaux de la matrice (énergie maximale transférée T_m faible). De plus, le rayonnement de freinage est aussi négligeable aux énergies incidentes couramment utilisées (quelques MeV). Les collisions inélastiques avec les électrons, provoquant l'excitation de la matière, sont alors prédominantes. Quelques tendances de ces interactions utiles pour notre étude sont ensuite rappelées selon l'énergie incidente ou la

nature des atomes mis en jeu. Notamment, le transfert d'énergie linéique inélastique ou élastique est inversement proportionnel à l'énergie incidente. La section efficace d'interaction élastique est plus élevée pour des noyaux lourds et pour un transfert d'énergie faible. Le T_m, quant à lui augmente avec l'énergie incidente.

I.2. Interaction photon – matière

Les interactions des photons X et γ diffèrent de celles des particules chargées car ils sont absorbés par la matière dès quelques collisions. Elles consistent en 3 processus différents, détaillés par la suite, selon l'énergie du photon incident et le numéro atomique du matériau (Figure V.5) :

- effet photoélectrique
- effet Compton
- création de paires e^+- e^-.

La détermination du numéro atomique d'un matériau constitué de plusieurs atomes de nature différente repose sur une description du matériau constitué par un seul type d'atomes de numéro atomique effectif Z_{eff}. Il est défini d'après l'équation (V.28) où w_i représente la fraction massique en atome i et Z_i son numéro atomique, n est une constante généralement comprise entre 4 et 5 [11].

$$Z_{eff} = \sqrt[n-1]{w_i Z_i^{n-1}} \qquad \textbf{(V.27)}$$

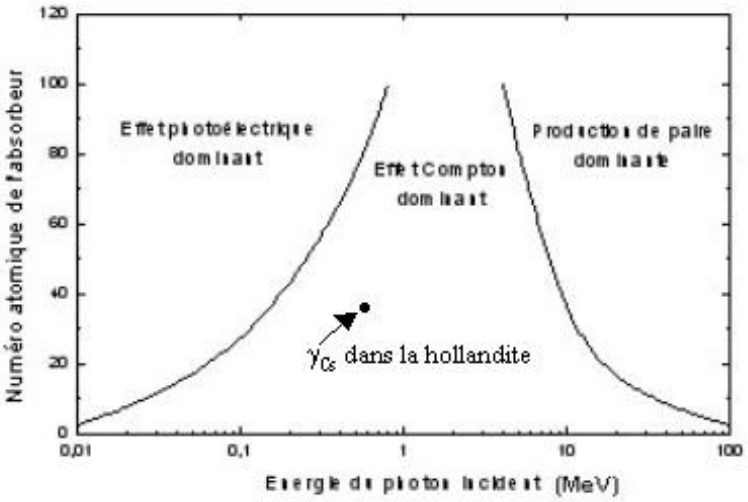


Figure V.5: Importance relative des 3 processus d'interaction en fonction de l'énergie du photon incident et du numéro atomique effectif du matériau cible [12].

I.2.1. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique résulte de l'absorption totale du photon (X ou γ) incident d'énergie $E_\gamma = h\nu$. Cette dernière peut engendrer l'éjection d'un électron de cœur de l'absorbeur (photoélectron) hors du cortège électronique lorsque l'énergie du photon est

supérieure à son énergie de liaison E_l : l'atome cible est ionisé. Le photoélectron possède alors une énergie cinétique $E_c=E_\gamma-E_l$ et épuise son énergie en ionisations et excitations. L'électron expulsé laisse un trou électronique qui va être comblé par un électron des couches les plus externes. Cette recombinaison libère de l'énergie qui peut être émise sous forme de **fluorescence** (rayonnement X) ou transmise à un électron de valence d'énergie de liaison faible qui sera alors éjecté (**électron Auger**) (Figure V.6).

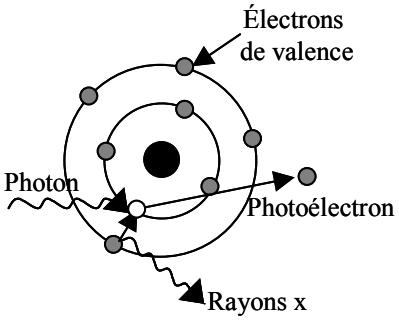


Figure V.6 : Effet photoélectrique

La section efficace d'absorption dépend de l'énergie du photon par rapport aux énergies d'ionisations des couches internes K, L, M de l'atome. Comme elle est dominée par les électrons K, la section efficace est exprimée selon l'équation (V.28) où σ_{th} la section efficace classique de Thompson ($6{,}65.\ 10^{-25}$ cm^2) et Z le numéro atomique du matériau.

$$\sigma = \sigma_K = 4\sqrt{2}\alpha^4 Z^5 \left(\frac{m_e c^2}{E_\gamma}\right)^{7/2} \sigma_{th} \qquad \textbf{(V.28)}$$

L'effet photoélectrique est donc important pour des éléments lourds (Z élevé) et des photons peu énergétiques (E_γ<100keV), comme l'illustre la Figure V.5.

I.2.2. Effet Compton

L'effet Compton résulte de l'interaction entre le photon incident γ et un électron faiblement lié de la cible (énergie de liaison faible devant l'énergie du photon incident). Le photon est alors uniquement dévié d'un angle θ et transfère ainsi une partie de son énergie à l'électron qui est ensuite éjecté: **électron Compton** (Figure V.7).

Cette interaction peut être décrite comme une collision élastique. L'énergie du photon diffusé $E_{\gamma 2}$ est alors donnée par l'équation (V.29).

$$E_{\gamma_2} = \frac{E_{\gamma_1}}{\left(1+\frac{E_{\gamma_1}}{m_e c^2}\right)\cdot\left(1-\cos(\theta)\right)} \qquad \textbf{(V.29)}$$

Le transfert d'énergie maximum T_m à l'électron, donné par l'équation (V.30), est obtenu quand θ=180°, c'est à dire lorsque le photon de recul est rétrodiffusé.

$$T_m = \frac{E_{\gamma_1}}{1 + \frac{m_e c^2}{2E_{\gamma_1}}} \qquad \textbf{(V.30)}$$

La section efficace totale de diffusion Compton variant en $\frac{\ln(E\gamma_1)}{E\gamma_1} \approx \frac{1}{E_1}$ à haute vitesse, décroît lorsque l'énergie du photon augmente. Elle est aussi proportionnelle au nombre d'électrons Z de l'atome (Figure V.5).

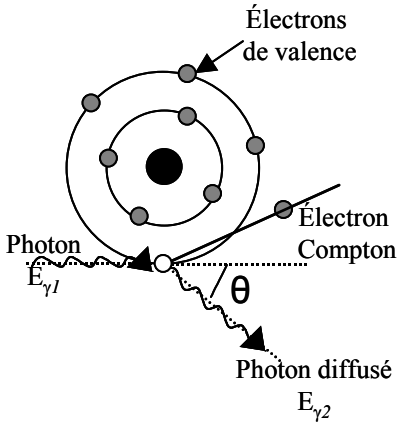


Figure V.7 : Effet Compton.

I.2.3. Création de paires électron-positon

Ce processus se produit pour des **photons très énergétiques**, dont l'énergie est supérieure à deux fois l'énergie de masse d'un électron ($E_\gamma > 2m_e c^2$), passant à proximité d'un noyau (Figure V.8): le photon incident se matérialise alors sous la forme d'un **électron et d'un positon**. Ces particules perdent ensuite leur énergie par ionisations et excitations. La probabilité de cette interaction augmente avec le numéro atomique du matériau et très lentement avec l'énergie du photon incident. **Il ne devient important que pour des énergies de quelques dizaines de MeV** (Figure V.5).

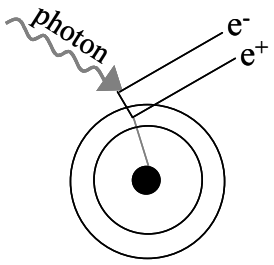


Figure V.8 : Production e^+e^-

L'interaction photon-matière consiste en 3 processus différents, l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positon dont la proportion

relative dépend de l'énergie des photons et de la nature du matériau. Quoi qu'il en soit, ces phénomènes se traduisent le plus souvent par l'éjection d'un électron qui perd son énergie ensuite par excitations et ionisations accompagnées ou non d'une émission de rayonnement.

I.3. Effets des différents rayonnements au sein des matrices de stockage

La description succincte des interactions particule-matière décrite précédemment permet de mieux comprendre les dégâts d'irradiation susceptibles d'être induits dans les matrices de stockage des déchets nucléaires selon la nature des particules: α, β, noyaux de recul et rayonnement γ. Nous allons passer brièvement en revue ces différentes interactions.

I.3.1. Interaction des différentes particules avec les matrices de stockage

- *Les noyaux de recul α*

Les noyaux de recul provenant de la désintégration α des actinides, possèdent une énergie de l'ordre de 100 keV et par conséquent interagissent principalement avec la matière par des collisions **élastiques** (Figure V.3, particule lourde de faible vitesse). Ils sont ainsi responsables d'importants **déplacements atomiques** (90% des déplacements atomiques lors d'une désintégration α, Tableau V.1) sur un faible parcours de l'ordre de quelques nm (Figure V.11), c'est à dire au voisinage de sa position initiale (Tableau V.2).

Tableau V.1 : Déplacements atomiques dans des verres destinés au stockage des déchets radioactifs [13].

Source d'irradiation	Déplacements par désintégration
Noyaux de recul α (0,1 MeV)	1200
Particules α (5 MeV)	180
Particules β (1 MeV)	0,1-1
Rayonnement γ	<<1

La haute densité de ces défauts atomiques augmente la probabilité de rétention de ces dommages (Figure V.9). C'est pourquoi, ce type de phénomène peut conduire à **l'amorphisation** du matériau, c'est à dire à la transformation de la structure cristalline en une structure amorphe, comme l'illustrent les minéraux métamictes existant dans la nature (zircon, zirconolite, avec U ou Th naturel) [14]. Les mécanismes d'amorphisation peuvent être décrits selon 2 modèles: l'impact direct ou l'accumulation de défauts [15, 16]. Ces interactions ont été les plus étudiées car elles peuvent générer d'importants changements des propriétés physico-chimiques du matériau: gonflement macroscopique (Figure V.10), fracturation, diminution de la dureté, du module élastique, de la durabilité chimique…[2, 3, 13, 17, 18].

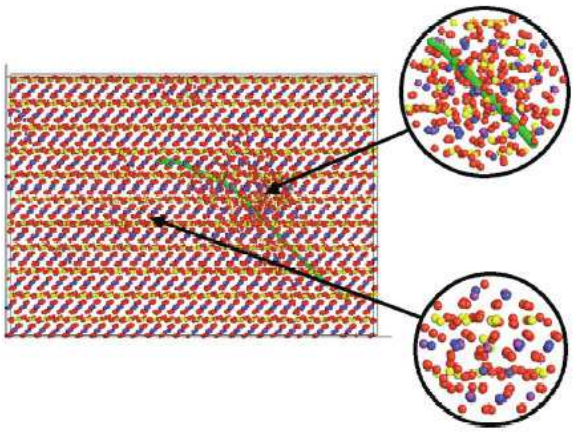


Figure V.9 : Désordre engendré par une cascade d'U de 12 keV dans la zirconolite $CaZrTi_2O_7$ avec Ca en bleu, Zr en violet, Ti en jaune et O en rouge : une zone fortement désordonnée près de la trace de l'uranium (vert) dans le cercle du haut et une zone de défauts ponctuels isolés dans celui du bas [19].

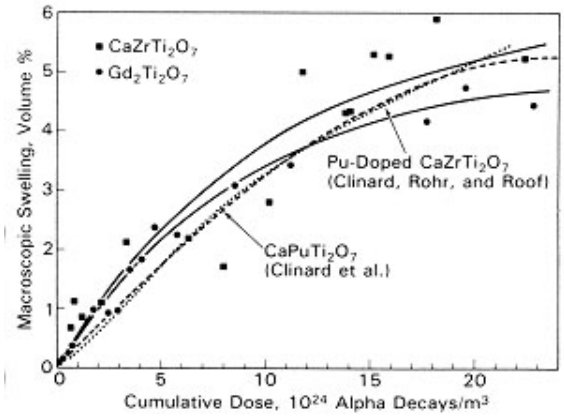


Figure V.10 : Evolution du gonflement macroscopique de la zirconolite dopée au curium en fonction de la dose cumulée. Les gonflements d'une zirconolite dopée au plutonium et de deux pyrochlores sont également représentés [20].

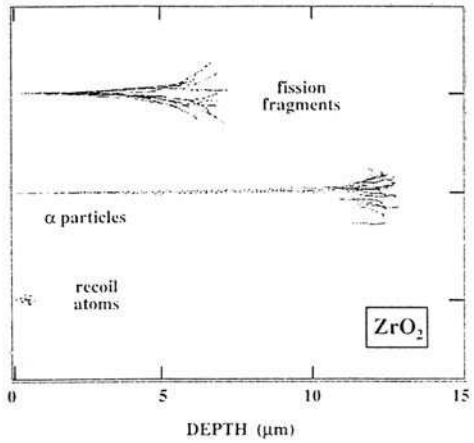


Figure V.11 : Parcours et densité de défauts induits par les produits de fission (éléments lourds situés entre Ga et Dy d'énergie comprise entre 70 et 100 MeV), les particules α et les noyaux de recul dans la zircone. Le parcours des noyaux de recul a été multiplié par 10 pour des questions de visibilité [8].

➢ *Les particules α*

Les particules α (^4_2He) provenant également de la désintégration des actinides, d'énergie comprise entre 4,5 et 6 MeV, emportent avec elle 98% de l'énergie totale d'une désintégration α, le reste étant distribuée entre les noyaux de recul et les photons γ. La plus grande part de leur énergie est dissipée selon des processus **inélastiques d'ionisation et d'excitation électronique** (particule légère énergétique, Figure V.3) intervenant au cours de son parcours dans la matrice. Cependant, elle crée aussi une faible quantité de déplacements atomiques par chocs ballistiques tout au long de son parcours (10 à 20 μm) avec la majorité néanmoins en fin de parcours en raison de la diminution de l'énergie de la particule sur son chemin (Figure V.11). Par conséquent, elles créent des défauts atomiques (paires de Frenkel :

lacune-interstitiel) relativement isolés. De plus, à la fin de son parcours, la particule α se transforme en atome d'hélium après capture de 2 électrons. Ces atomes d'hélium peuvent alors diffuser et s'agréger sous forme de bulles s'ils sont en quantité suffisante. Ces bulles affectent les propriétés mécaniques du matériau [2].

➢ *Les particules β et les noyaux reculs β*

La décroissance radioactive des produits de fission génère des particules β (électrons) de forte énergie (de l'ordre du MeV) qui peuvent parcourir jusqu'à quelques centaines de micromètres. De par leur faible masse, les particules β génèrent peu de déplacements atomiques et perdent essentiellement leur énergie par **ionisation et excitation du matériau** (paragraphes I.1.1.4 et I.1.2.3). Cette dernière interaction produit un grand nombre de paires électron –trou qui peuvent se piéger sur des sites du cristal parfait, sur des impuretés ou des défauts intrinsèques pour former des défauts électroniques. Elle peut conduire à des ruptures de liaison, une diffusion renforcée et des excitations électroniques localisées [21]. Pour des matériaux sensibles à la radiolyse (phénomène décrit dans le paragrapheI.3.2.2), les particules β peuvent générer aussi des défauts structuraux et représenter une source majeure d'endommagement du matériau.

Les noyaux de recul β également formés lors de la désintégration des produits de fission possèdent un faible énergie, de l'ordre de quelques eV. Ils engendrent donc pas ou peu de déplacements atomiques par collisions élastiques et dissipent leur énergie par vibrations atomiques.

➢ *Le rayonnement γ*

Les rayonnements γ produisent essentiellement l'**ionisation et l'excitation** de la matrice mais peuvent aussi générer quelques déplacements atomiques via la radiolyse et les électrons Compton.

Toutes les caractéristiques des interactions particule-matière susceptibles de se produire lors du stockage des déchets nucléaires sont brièvement reportées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Récapitulatif des principales caractéristiques des particules au sein d'une matrice de stockage et de leur interaction avec le matériau.

Nature des particules	Energie des particules	Parcours des particules	Interaction prédominante
Noyaux de recul α	70 à 100 keV	20 à 30 nm	Collisions élastiques: cascades
Particules α	4,5 à 6 MeV	10 à 20 μm	Collisions inélastiques : ionisations
Particules β	0,1 à 1 MeV	ordre du mm	Collisions inélastiques : ionisations
Rayonnement γ	ordre du MeV	ordre du cm	Effet Compton: ionisations

Les modifications structurales des matrices de stockage résultent par conséquent essentiellement des noyaux de recul α engendrant une haute densité de défauts atomiques associés aux déplacements induits. Les autres particules (α, β et rayons γ) provoquent essentiellement l'ionisation et l'excitation des matériaux, produisant alors des défauts électroniques ou structuraux par radiolyse ainsi que l'échauffement des matrices. Ces derniers processus d'endommagement sont détaillés par la suite.

I.3.2. Mécanismes d'endommagement du matériau

Lorsque les matériaux sont soumis à des irradiations, ils peuvent répondre par simple échauffement, déplacements localisés des atomes de la matrice ou par des réarrangements électroniques. Dans le cas des collisions élastiques, la création de défauts est directe et universelle: la particule transfère de l'énergie cinétique à un atome de la cible qui peut être alors éjecté hors de son site et créer un défaut. La création de défauts structuraux par ionisation est moins triviale et est abordée de manière plus détaillée par la suite.

I.3.2.1. L'échauffement du matériau

L'absorption d'énergie résultant de n'importe quel type d'interaction va générer l'échauffement du matériau via la génération de phonons (absorption-émission). En effet, les collisions élastiques dont le transfert d'énergie T est inférieur à l'énergie de déplacement E_d des atomes contribue à l'échauffement du matériau ainsi que les collisions inélastiques qui ne sont pas suffisamment efficaces pour la création de défauts ponctuels. L'augmentation de la température va dépendre du débit d'absorption d'énergie et des propriétés thermo-physiques de la matrice. Les matrices de stockage peuvent atteindre 300°C en leur cœur dans les premières années, principalement **en raison de la désintégration β des produits de fission (Cs, Sr)** (Figure V.12). Cet échauffement peut jouer un rôle très important dans l'évolution du matériau: augmentation de la diffusion, recuit thermique des défauts…

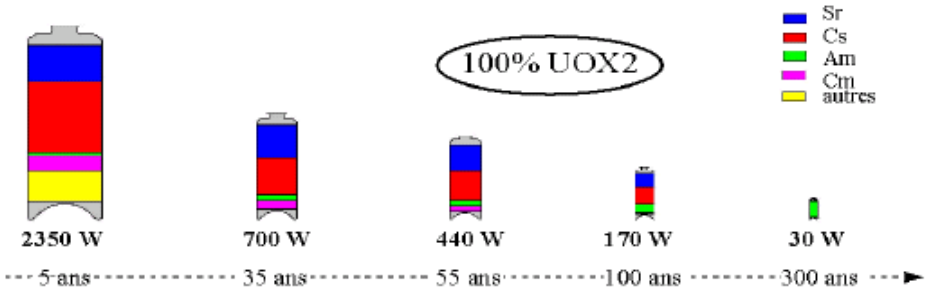


Figure V.12 : Evolution en fonction du temps du dégagement thermique du colis de déchets vitrifiés.

I.3.2.2. Création de défauts structuraux par excitations électroniques [6, 7]

L'énergie requise pour la formation des défauts structuraux résulte dans ce cas d'une perturbation du système électronique de la matrice qui affecte la structure atomique. Deux cas sont à différencier selon l'intensité des excitations électroniques :

- Lorsque le dépôt d'énergie électronique est faible, des excitations localisées (ou individuelles) engendrent des défauts structuraux par **radiolyse**. Ce processus n'a été observé que dans des **isolants** et essentiellement dans les halogénures alcalins.
- Lors des excitations électroniques intenses (passage d'ions rapides dans les matériaux d'énergie 1 MeV/uma), un phénomène collectif permet d'expliquer leur conversion en mouvements atomiques, se traduisant par la formation de 'traces' amorphes ou désordonnées. Deux modèles sont proposés pour rendre compte de ce phénomène: la 'pointe thermique' et l'explosion coulombienne. Le modèle de la 'pointe thermique' repose sur le fait que de forts dépôts électroniques peuvent provoquer la fusion d'une région cylindrique le long du parcours de l'ion. La trempe rapide de cette zone fondue entraîne la création d'une trace 'amorphe'. Le modèle de l'explosion coulombienne s'intéresse particulièrement au devenir de la zone fortement ionisée créée dans le sillage de l'ion irradiant L'accumulation de charges positives entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions qui est responsable de leurs déplacements. Dans le cas des métaux, la propagation d'une onde de choc radiale résultant de la charge d'espace du cylindre décrit ce phénomène collectif. La formation de ces traces est observée pour les isolants, les semi-conducteurs, les supra-conducteurs ou encore les métaux (mais rarement).

Revenons au cas particulier des excitations électroniques de faible intensité car seules celles-ci auront lieu lors des irradiations par des électrons possédant une énergie de quelques MeV. La formation des défauts structuraux par radiolyse résulte d'une série d'étapes permettant de convertir l'énergie transférée (énergie déposée lors d'interactions inélastiques) en mouvements atomiques: i) interaction des particules ionisantes avec les électrons, ii) création de défauts électroniques, iii) interaction de ces défauts électroniques avec le réseau, iv) création de défauts structuraux dans le réseau. En effet, l'irradiation ionisante crée des **paires électron-trou** (e^--h^+). Le trou et l'électron peuvent être liés par leur interaction électrostatique mutuelle et forme alors un exciton libre. Dans certains matériaux, une interaction très forte entre les porteurs et le réseau piège ces excitons (STE: excitons auto-piégés). En effet, dans les halogénures alcalins, le trou électronique se piège sur un anion de la matrice formant l'espèce X^0. Cette capture provoque le rapprochement de l'anion adjacent X^- et par suite la formation d'une liaison moléculaire entre ces deux espèces pour créer le centre $V_k = X_2^-$. L'électron se piège alors, à son tour, sur le centre V_k pour former un STE, comme le décrit la Figure V.13. Sa durée de vie est comprise entre 10^{-9} et 10^{-3} s: il se recombine alors soit de façon radiative (luminescence) ou non radiative formant alors des

défauts structuraux F (lacune anionique ayant capturé un électron) et H (de type X_4^{3-}), comme l'illustre la Figure V.14.

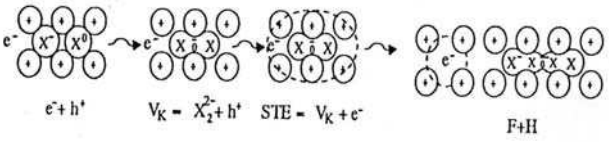


Figure V.13: Evolution des défauts électroniques en défauts structuraux (création de F et H) dans les halogénures alcalins.

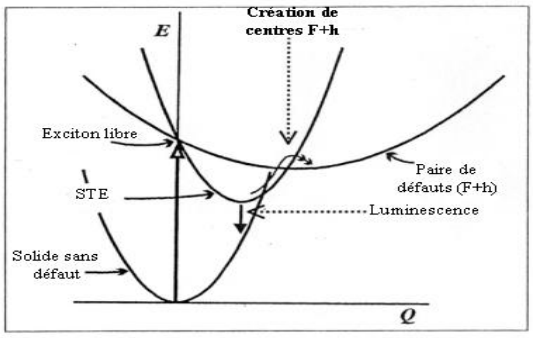


Figure V.14 : Description des différentes transitions intervenant dans la radiolyse en coordonnée de configuration.

La radiolyse ne peut avoir lieu que sous certaines conditions (Clinard-Hobbs):

- L'excitation électronique doit être localisée sur quelques sites atomiques.
- L'énergie disponible dans l'excitation doit être comparable à l'énergie de seuil de déplacement E_d (en réalité de E_d^* de l'atome dans l'état excité) qui est proportionnelle à Z^2.
- La durée de vie de l'excitation doit être de l'ordre de grandeur des temps de vibrations du réseau.
- Les transitions non-radiatives doivent l'emporter sur les transitions radiatives.

Par conséquent, la radiolyse est plus efficace pour les matériaux qui possèdent de **faibles énergies de déplacement E_d**, c'est à dire pour les composés ioniques tels que les halogénures ou les fluorures alcalins. Elle n'a pas été observée dans les oxydes ou nitrures simples [3, 21]. Par contre, dans les verres, la radiolyse est un processus qui peut produire des dommages importants, plus importants que les collisions ballistiques [1, 13, 14, 22, 23]: formation de bulles d'oxygène reliée à la mobilité des alcalins, gonflement, microfractures, diminution de la durabilité chimique.

Il n'est pas possible de prévoir le nombre d'atomes déplacés par ce mécanisme de radiolyse, à l'opposé des collisions élastiques. Le paramètre le plus pertinent pour décrire les conditions d'irradiation, pour ce mécanisme, est la dose absorbée, correspondant à la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de la matrice, exprimée en Gray (1Gy = 1J/kg).

Les irradiations électroniques provoquant essentiellement l'ionisation et l'excitation des matériaux, peuvent alors induire non seulement des défauts électroniques mais aussi des défauts structuraux si la radiolyse s'avère un processus efficace. Comme la hollandite est un matériau oxyde, il paraît peu probable que la radiolyse soit observée (E_d des ions O^{2-} relativement élevée).

I.4. Etudes antérieures sur l'effet des irradiations sur des matrices hollandite

L'effet des irradiations sur la tenue à long terme des matrices de type hollandite n'a fait l'objet que d'un nombre limité de travaux au regard d'autres matrices destinées à confiner les actinides mineurs par exemple (zirconolite, pyrochlore, apatite [2, 24, 25].). Ces travaux ont de plus été réalisés au cours des années 80 dans le cadre du développement des matrices Synroc, qui sont, rappelons le, des céramiques polyphasées renfermant une phase Ba-Al-hollandite destinée à accueillir le césium des déchets non séparés. Dans ce contexte, les études d'irradiation ont été faites par irradiations externes, afin de simuler de manière accélérée les irradiations réelles au sein de la matrice. Ces irradiations concernent aussi bien l'effet des radiations émises par le césium radioactif confiné au sein des cristaux de hollandite (simulation à l'aide d'irradiations électroniques externes) que l'effet des radiations émises par les phases environnantes (zirconolite, perovskite) confinant les actinides (simulation des rayonnements α par irradiation externe avec des particules α, des noyaux de recul α par des ions lourds même si ces derniers ne peuvent pas quitter leur phase d'accueil). Ce dernier type d'irradiation n'intervient bien sûr plus dans le cadre de notre étude qui concerne des matrices de type hollandite monophasées destinées à confiner uniquement du césium. Or, très peu d'études ont été réalisées pour simuler l'effet des irradiations β au sein de la phase hollandite car leurs effets ont été généralement négligés face aux désintégrations α des autres phases du Synroc. De plus, aucun analogue naturel de la hollandite n'a incorporé du césium radioactif comme ce fut les cas de la zirconolite, du zircon, de la monazite ou de l'apatite auto-irradiés par des actinides dans des réacteurs naturels [2, 24].

I.4.1. Irradiations externes par des particules α

Ces irradiations ont été effectuées sur la hollandite pour simuler les particules α provenant des phases avoisinantes contenant les actinides mineurs du Synroc.

L'irradiation à température ambiante par des particules α émises par une source externe de PuO_2 (^{238}Pu, fluence de 3.10^{16} cm^{-2}) sur une céramique hollandite de composition voisine de $BaAl_2Ti_6O_{16}$ de structure quadratique conduit à une augmentation du volume de la maille de quelques pourcents (avec une saturation à 2-2,5%, Figure V.15) et une **évolution de la structure quadratique vers une structure monoclinique** (l'angle β évolue de 90 à 91°) comme l'illustre l'éclatement des raies de diffraction sur la Figure V.16 [26]. Cette transformation est assez inhabituelle car l'augmentation du désordre engendre généralement une structure plus symétrique des matériaux [26] (cas de la zirconolite). L'augmentation du volume de la maille élémentaire résulte principalement de celle des paramètres a et b (en gardant la nomenclature d'une structure quadratique). Par conséquent, la taille des canaux augmente, ce qui peut affecter leur capacité de rétention des cations, notamment le césium. Ces effets d'irradiation sont interprétés par la présence d'interstitiels et de lacunes au sein de

la structure sans émettre d'hypothèses sur la nature précise de ces défauts [26]. Par contre, cette irradiation ne semble pas conduire à une amorphisation, même partielle, de la hollandite dans le cas de cette étude (dose reçue équivalente à une durée de 1000 ans en conditions réelles).

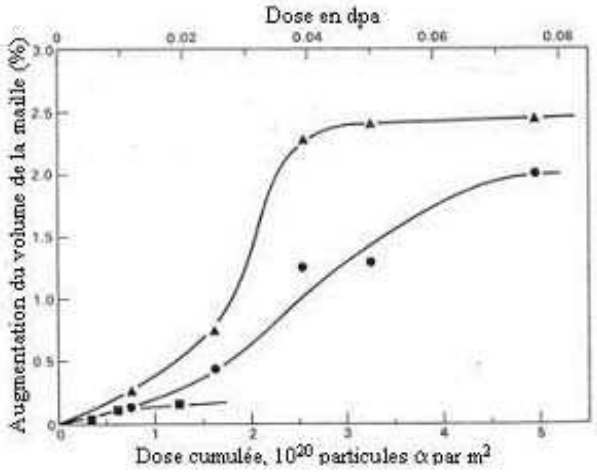


Figure V.15 : Evolution des volumes de la maille élémentaire de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ synthétisée sous air (●) ou sous conditions réductrices (▲) [26] (et de $NiFe_2O_4$, ■).

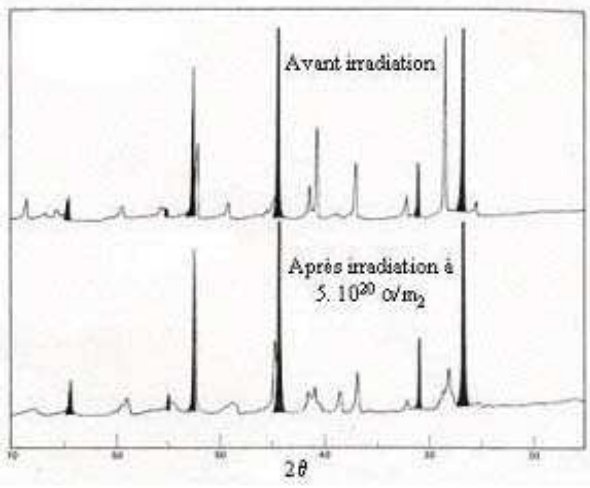


Figure V.16 : Diagrammes de diffraction X de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ avant et après irradiation par des particules α [26]. En noir, sont représentées les raies de diffraction du standard SrF_2 mélangé à la hollandite.

Néanmoins, l'irradiation par des ions He de 30 keV d'un échantillon de Synroc, provoque l'**amorphisation** d'une hollandite de composition proche de $Ba_{0,82}Cs_{0,33}(Al,Ti)^{3+}_{1,98}Ti^{4+}_{6,05}O_{16}$ (non déterminée expérimentalement), lorsque la dose atteint $1{,}8.10^{17}$ $He.cm^{-2}$ [27]. Cette transformation, caractérisée à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission (MET) in situ, résulte de la faible énergie incidente de ces ions qui favorise les collisions élastiques (Figure V.3). Ces irradiations ont aussi été effectuées, en parallèle, à des doses plus faibles, sur un cristallite de la céramique. Avant irradiation, le cliché de diffraction électronique de ce cristal présente les taches de diffraction associées au réseau élémentaire mais aussi celles résultant de l'ordonnancement des cations et des lacunes dans les tunnels (correspondant à une surstructure, paragraphe I.2.2.3. du chapitre II, I.2. du chapitre IV). Lorsque le cristal est ainsi irradié, ces taches de surstructure deviennent diffuses et s'allongent selon b^* pour disparaître lorsque la dose atteint 3.10^{16} He cm^{-2}, sans que les tâches de diffraction du réseau élémentaire soient affectées. Lors d'un recuit à 1000°C pendant une minute du cristal, les taches de surstructure sont totalement restaurées.

I.4.2. Irradiations externes par des neutrons

Des irradiations externes par des neutrons rapides d'énergie supérieure à 1 MeV ont souvent été effectuées pour simuler la désintégration α des actinides. En effet, les neutrons rapides dissipent principalement leur énergie par des chocs ballistiques et induisent des reculs qui produisent de nombreux déplacements atomiques. Néanmoins, ils simulent relativement mal que ce soit les particules α (neutrons, particules non chargées) ou les noyaux de recul α (cascades de déplacements atomiques émises le long du parcours des neutrons et ainsi moins localisées). En effet, ils n'induisent pas la formation d'helium pour les particules α et ne reproduisent pas la haute densité de déplacements atomiques résultant des noyaux de recul [1]. Toujours dans le cadre du confinement dans le Synroc, ces irradiations, surestimant les déplacements induits, ont été menées sur des hollandites de composition proche de $BaAl_2Ti_6O_{16}$ pour étudier les effets des particules α.

L'ensemble des irradiations par les neutrons rapides pour des fluences de 6,5. 10^{19} à 2,6. 10^{20} cm^{-2} conduit à :

- une diminution de l'intensité et l'élargissement des raies des diffractogrames X avec la disparition de celles aux grands angles.
- une diminution de la densité de l'ordre de 1% due à l'augmentation du volume macroscopique (1%).
- une augmentation de la porosité ouverte (1%) résultant de l'apparition de fissures.

Cependant, les effets à l'échelle de la maille élémentaire semblent plus controversés bien qu'ils soient reportés par les mêmes auteurs des différentes publications. Ainsi, une augmentation du volume élémentaire (1%) accompagnée de celle des paramètres de maille a (0,2%) et c (0,75%) est observée dans certains cas [28, 29], alors qu'une augmentation du paramètre a (0,10%) accompagnée d'une diminution de c (-0,36%) et du volume (0,16%) sont reportées par ailleurs [30], à flux neutroniques semblables. La dernière évolution est justifiée par les auteurs par la formation de lacunes isolées et de clusters d'interstitiels. En effet, des défauts étendus telles que des boucles de dislocation, résultant des cascades denses de déplacements atomiques, accueillent principalement les interstitiels, laissant un excédent de lacunes dans le cristal. De ce fait, la diminution des paramètres de mailles peut être comprise. Néanmoins, ces auteurs n'ont pas expliqué ces différentes évolutions. Par ailleurs, les irradiations par les neutrons rapides n'induisent pas de diminution significative de la durabilité chimique de la hollandite [31].

I.4.3. Irradiations par des ions lourds

Les irradiations par les ions lourds (Pb de 40-240 keV sur des échantillons de hollandite, Ar de 3 MeV sur des échantillons de Synroc) simulant les noyaux de recul α, ont, quant à elles, conduit à l'amorphisation des échantillons [32, 33]. La hollandite devient amorphe plus facilement que la zirconolite et la perovskite [13, 24]. Enfin, lors d'un

amincissement ionique d'un échantillon de Synroc par des ions Ar, la transformation vers la structure monoclinique conduisant à de multiples maclages entre les zones du matériau de structure quadratique et monoclinique a aussi été observée [34] (Figure V.17 et Figure V.18. Quelques tests de durabilité chimique conduits sur des hollandites irradiées par des ions Kr de 250 keV ont montré que ces irradiations avaient néanmoins peu d'impact sur sa durabilité chimique [24].

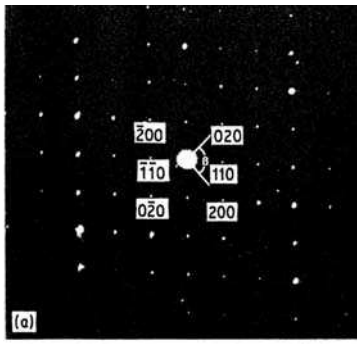


Figure V.17 : Cliché de diffraction électronique d'une hollandite amincie par bombardement d'Ar présentant un angle β=94° (axe de zone [001] en structure quadratique) [34].

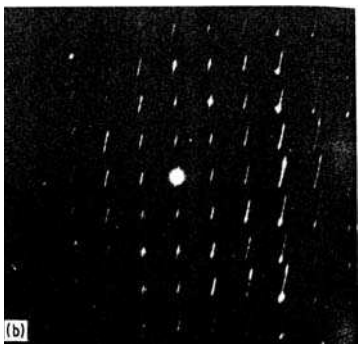


Figure V.18 : Cliché de diffraction électronique de la même hollandite sur une région différente présentant un angle β=96° [34].

Ces irradiations, simulant les noyaux de recul α, n'ont pas de signification réelle pour la hollandite qui ne contient pas d'émetteurs α.

I.4.4. Irradiations électroniques

Des irradiations électroniques intenses produites grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à transmission (200 à 400 kV) sur des échantillons de hollandite ou de Synroc ont entraîné d'importantes évolutions structurales au sein des cristaux de hollandite [34-36]. Ces irradiations externes sont celles qui se rapprochent le plus des effets induits par la désintégration β du césium radioactif. Elles conduisent à une hollandite tout d'abord maclée qui devient **amorphe** pour des temps d'exposition importants (plus de 20 min), que ce soit pour la composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ [34] ou la composition $Cs_{2,28x}Ba_{1,114(1-x)}Al_{2,29}Ti_{5,71}O_{16}$ avec x=0,20 et 0,30 [35]. Pour cette dernière composition, une diminution de l'ordonnancement dans les canaux (caractérisée par une diminution de l'intensité des taches de diffraction de surstructure et une augmentation de leur extension) est observée avant amorphisation (Figure V.19). Cela suggère un déplacement des ions Cs^+ pouvant ainsi provoquer une déformation des tunnels et donc la formation de ces macles. Une transformation de la structure hollandite (de composition $Cs_{0,33}Ba_{0,82}Al_{1,04}Ti^{3+}_{0,96}Ti^{4+}_{6,05}O_{16}$) en structure rutile a aussi été observée après une longue exposition sous un microscope de 100 keV, ce qui suppose la migration et la perte des cations dans les tunnels [36].

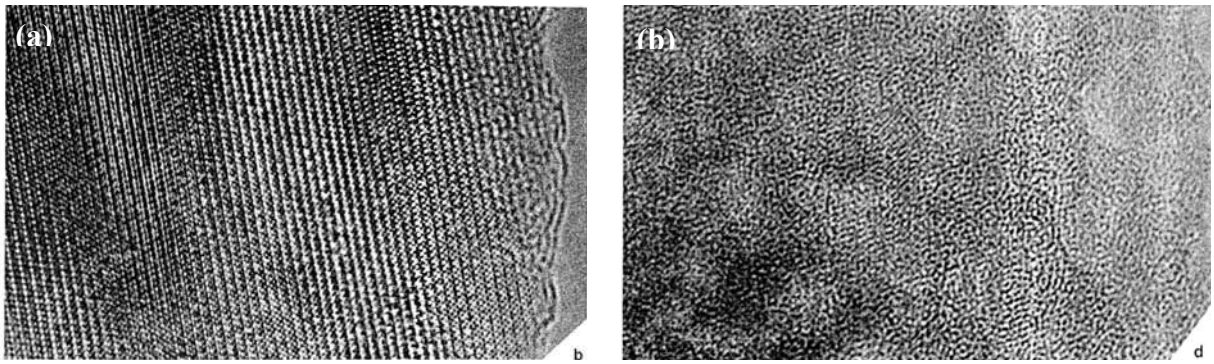


Figure V.19 : Images de haute résolution (HREM) d'une hollandite (Cs, Ba)-hollandite (x=0,2) après 5 (a) et 30 (b) min d'exposition sous un faisceau intense du microscope électronique [35].

Par conséquent, certaines des études d'irradiation (ions lourds, électrons) ont mis en évidence d'importantes évolutions structurales de la hollandite résultant des nombreux déplacements atomiques produits: la transformation de la structure quadratique vers la structure monoclinique puis l'amorphisation totale du matériau. Cependant, ces études d'irradiation (par des neutrons, particules α, ions lourds) ne sont pas représentatives des conséquences induites par du césium radioactif. Même les études menées par irradiation électronique (MET) ont conduit à des débits de dose bien trop importants (de l'ordre de 10^{23} e^-/cm^{-2}) par rapport aux conditions attendues lorsque la hollandite incorpore 5% massiques de Cs_2O radioactifs. Signalons, en effet, que la majorité des matériaux s'amorphise sous de tels faisceaux avec un tel temps d'exposition. Par conséquent, les effets d'irradiation observés lors de ces différents types d'irradiation ne peuvent pas être considérés comme des critères de choix suffisamment représentatifs de la tenue à l'auto-irradiation (bonne ou mauvaise) de la hollandite. A notre connaissance, aucun essai d'incorporation de césium radioactif et aucune étude d'irradiation simulant de façon satisfaisante les irradiations β et γ dans une hollandite n'ont été reportés dans la littérature. De plus, aucun défaut ponctuel formé par ces différentes irradiations n'a été pleinement mis en évidence ni identifié jusqu'à présent, ce qui constitue l'objectif de notre travail.

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous décrivons les différentes expériences d'irradiations électroniques externes que nous avons menées pour simuler au mieux la désintégration du césium radioactif ainsi que les effets auxquels nous pouvons nous attendre pour la hollandite (nature des défauts ponctuels).

II. EXPERIENCES D'IRRADIATION ELECTRONIQUE DES ECHANTILLONS DE HOLLANDITE MENEES DANS CETTE ETUDE

Pour simuler l'effet de la radioactivité β du césium radioactif sur les matrices de type hollandite, différents échantillons ont été irradiés de façon externe par des électrons générés à l'aide d'un accélérateur Van de Graaff. Par conséquent, nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux électrons d'énergie comparable à celle des particules β émises par le césium radioactif, principalement de 0,514 MeV (^{137}Cs), le domaine d'énergie des particules β émises s'étendant néanmoins de 0,1 à 1,2 MeV. Dans un premier temps, nous décrivons les différentes irradiations électroniques menées au cours de ce travail de thèse, puis, nous discutons des différents effets d'irradiation auxquels nous pouvons nous attendre. Par la suite, nous nous concentrons sur une hollandite de composition simple $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et de densité 3,862 g. cm^{-3}, qui sert de référence pour étudier les différentes irradiations électroniques. En effet, l'étude de l'influence des différents paramètres décrivant les irradiations tels que la fluence (nombre d'électrons/cm^2), la dose absorbée (énergie absorbée par unité de masse du matériau) et le nombre de déplacements atomiques est réalisée sur ce matériau de référence. Afin de mener à bien cette étude, différents logiciels d'irradiation, présentés brièvement dans l'Annexe V (modèles utilisés, paramètres d'entrée, approximations) ont été utilisés. Les irradiations des autres compositions de hollandite sont décrites en fluence ou dose équivalente, correspondant à celles calculées pour le modèle de référence. L'influence de la composition chimique et de la densité de ces échantillons n'est donc pas considérée individuellement pour déterminer la fluence ou la dose reçues par ces échantillons.

II.1. Conditions d'irradiation

Les irradiations électroniques ont été effectuées à l'aide de l'accélérateur Van de Graaff (Figure V.20) du Laboratoire des Solides Irradiés (Ecole Polytechnique, Palaiseau) dont le principe de fonctionnement est détaillé dans l'annexe V. Cet accélérateur produit des électrons d'énergie comprise entre 1 et 2,5 MeV avec un débit de dose important permettant d'obtenir en quelques jours une dose absorbée de l'ordre de 10^9 Gy, correspondant à quelques dizaines d'années de stockage des déchets radioactifs.

II.1.1. Dispositif expérimental

Les échantillons de hollandite sont disposés sur un **socle en cuivre** d'épaisseur 3 cm qui permet de les refroidir (jusqu'à température ambiante) pendant l'irradiation puis recouverts d'un film de cuivre de 25 μm d'épaisseur pour les tenir (Figure V.21). Le cuivre a été choisi pour ses propriétés de conduction, afin de faciliter la mesure de la charge Q

traversant l'échantillon (exprimée en coulombs) qui s'effectue directement sur le socle. L'ensemble est alors placé verticalement dans une enceinte sous hélium (pour éviter des réactions d'oxydation et pour limiter l'échauffement du matériau, Figure V.22) afin que la surface des échantillons soit normale au faisceau horizontal d'électrons incidents. Les échantillons se présentent sous la forme de fins rectangles dont les dimensions sont les suivantes: longueur comprise entre 5 et 10 mm, largeur de 4 mm, épaisseur de 0,5 mm à 1 mm selon l'énergie des électrons incidents (Figure V.21). La surface irradiée est ainsi comprise entre 20 et 40 mm^2.

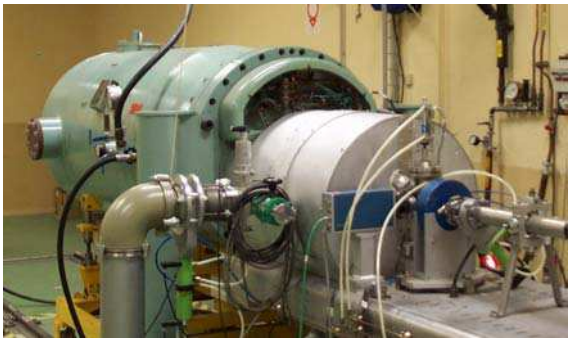


Figure V.20 : Accélérateur Van de Graaff du LSI.

Figure V.21 : Porte-échantillon avec les échantillons de hollandite.

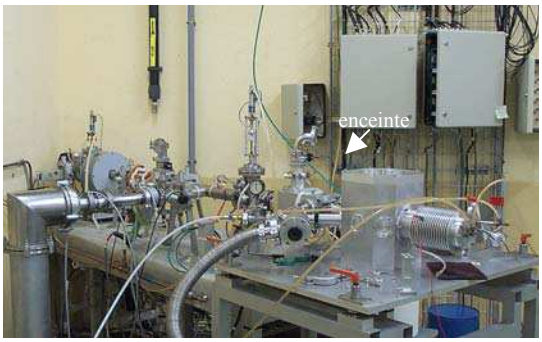


Figure V.22 : Salle de tir utilisée.

Les épaisseurs des échantillons ont été choisies inférieures au parcours moyen R des électrons incidents calculé à l'aide du logiciel ESTAR (Stopping-power and Range Tables for Electrons [37], Tableau V.3) pour que les électrons traversent l'échantillon évitant ainsi tout problème de charge du matériau isolant.

Les épaisseurs des échantillons, relativement faibles par rapport à R ont été sélectionnées pour obtenir des **effets d'irradiation relativement homogènes** dans tout le volume, c'est à dire une énergie déposée par particule et par mm assez similaire tout le long du parcours de l'électron incident (Figure V.23). Ce calcul a été effectué à l'aide du logiciel PENELOPE (PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons), en considérant soit l'échantillon seul, soit le dispositif global d'irradiation. L'énergie déposée ainsi calculée résulte de toutes les interactions élastiques et inélastiques de perte d'énergie de la particule.

Tableau V.3: Parcours moyen R_{estar} de l'électron incident dans l'échantillon calculé à l'aide du logiciel ESTAR (densité 3,862 g.cm^{-3}). L'énergie déposée ΔE par particule et le rendement d'électrons absorbés η sont déterminés à l'aide du logiciel PENELOPE, en fonction de l'énergie incidente E des électrons et de l'épaisseur de l'échantillon, en considérant uniquement l'échantillon de hollandite de référence $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

E (MeV)	Epaisseur	R_{estar} (mm)	ΔE (eV/part)	η
2,5	1 mm	4,24	1,1. 10^6	0,878
2,5	0,5 mm	4,24	5,0. 10^5	0,864
1,5	0,5 mm	2,45	6,3. 10^5	0,839
1	0,5 mm	1,53	6,4. 10^5	0,817

Comme le montre la Figure V.23, notamment avec les irradiations à 1 MeV, le profil de l'énergie déposée, en considérant le dispositif global d'irradiation, peut être constitué de 3 régimes selon la profondeur de l'échantillon traversé:

- le domaine 1 caractérisé par une augmentation de l'énergie déposée sur les premières centaines de microns de l'échantillon.
- le domaine 2 sur lequel le dépôt est homogène: le palier.
- le domaine 3 pour lequel une diminution du dépôt est observée (visible uniquement à 1 MeV).

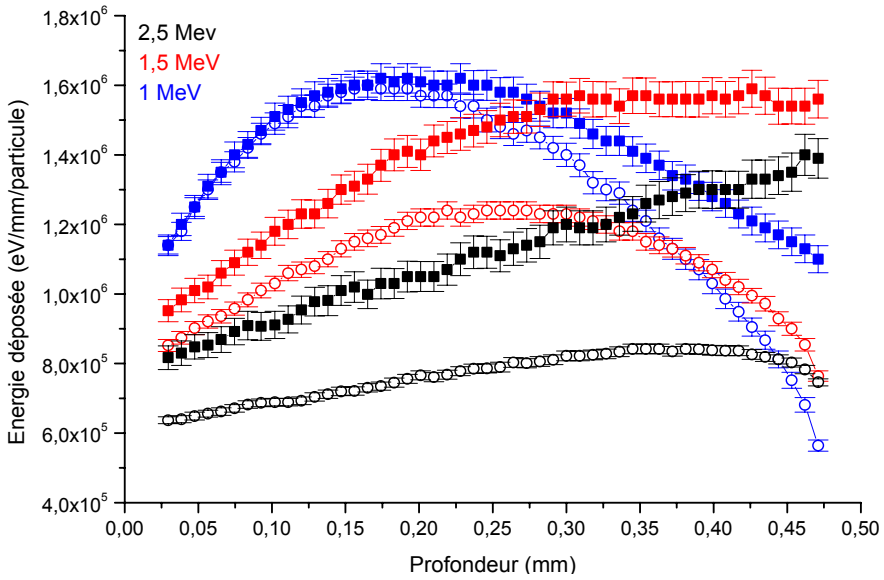


Figure V.23 : Profil de l'énergie déposée en fonction de la profondeur pour un échantillon de hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et d'épaisseur de 0,5 mm pour des irradiations électroniques d'énergie 1, 1,5 et 2,5 MeV, en considérant uniquement l'échantillon (○) ou le dispositif d'irradiation (■) (socle en cuivre).

Le domaine 1 peut résulter de 2 phénomènes selon l'énergie des électrons incidents. Le premier concerne l'évolution de la perte d'énergie (en réalité l'opposé) en fonction de l'énergie des électrons, représentée par la Figure V.24. En effet, lorsque l'irradiation est effectuée à 1 MeV, les électrons perdant leur énergie le long de leur parcours vont déposer plus d'énergie. Ce phénomène est par la suite compensée par leur absorption qui diminue le

nombre d'électrons déposant de leur énergie. Sur le domaine 3, cette absorption domine l'évolution de l'énergie déposée. Pour les irradiations à 2,5 MeV, l'évolution de la perte d'énergie en fonction de l'énergie (bas de la courbe de la Figure V.24) n'est vraisemblablement pas à l'origine du domaine 1. Cette augmentation de la perte d'énergie résulte de la participation importante des électrons rétrodiffusés par le socle en cuivre lorsque l'énergie des électrons est forte (Figure V.23). Ces électrons déposent de l'énergie sur l'ensemble de l'échantillon, leur contribution variant néanmoins selon l'épaisseur du fait de leur absorption. En effet, le profil d'énergie calculé en considérant uniquement l'échantillon et non le dispositif expérimental d'irradiation est une droite de pente plus faible située à plus basse énergie (Figure V.23). L'évolution de l'énergie déposée pour les irradiations à 1,5 MeV est intermédiaire (Figure V.23): elle résulte de la participation des électrons rétrodiffusés du socle mais aussi de l'évolution de la perte d'énergie en fonction de l'énergie des électrons incidents (Figure V.24).

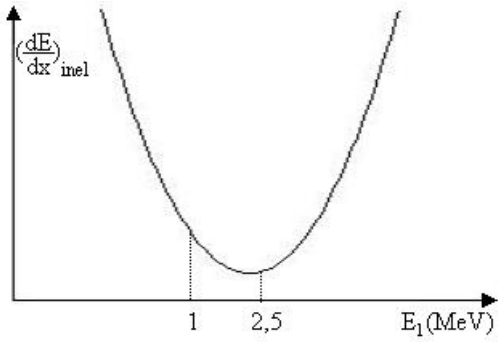


Figure V.24 : Evolution de la perte d'énergie inélastique en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Par conséquent, l'effet des électrons rétrodiffusés sur le socle (pour les irradiations de 1,5 et 2,5 MeV) ou l'évolution de la perte d'énergie en fonction de l'énergie, résultant de la nature même des électrons, est inévitable. Par contre, la diminution du dépôt d'énergie observée sur le domaine 3, résultant de l'absorption des électrons, dépend de l'épaisseur des échantillons. Il a été uniquement observée pour les irradiations à 1 MeV. Néanmoins, si les échantillons avaient été plus épais pour les irradiations 1,5 MeV et 2,5 MeV, ce phénomène aurait aussi été obtenu. C'est pourquoi nous avons choisi des épaisseurs relativement faibles tout en gardant néanmoins une quantité minimale de matière irradiée pour les études spectroscopiques ultérieures (30 mg minimum). Nous n'avons donc pas choisi de réduire davantage l'épaisseur des échantillons lors des irradiations à 1 MeV.

II.1.2. Détermination des principaux paramètres d'irradiation électronique

Les principaux paramètres décrivant une expérience d'irradiation et par la suite les effets d'irradiation sont l'énergie des électrons incidents, la fluence, la dose absorbée et le nombre de déplacements atomiques induits.

Le premier paramètre important est l'**énergie des électrons incidents** car celle-ci détermine les proportions relatives des contributions élastiques, inélastiques et radiatives de la perte d'énergie TEL des électrons comme l'illustre la Figure V.25 pour la hollandite de référence. Les courbes présentées dans cette figure résultent d'une simulation effectuée à partir du logiciel ESTAR, qui néglige les interactions élastiques (chocs ballistiques) pour les irradiations électroniques car elles sont très faibles devant les collisions inélastiques en raison de la faible masse d'un électron. Il apparaît ainsi qu'aux énergies utilisées (1 - 2,5 MeV) dans cette étude, **le rayonnement de freinage (contribution radiative) est négligeable devant la contribution inélastique avec les électrons (ionisation, excitation**). Il deviendrait prépondérant seulement pour des énergies supérieures à 40 MeV.

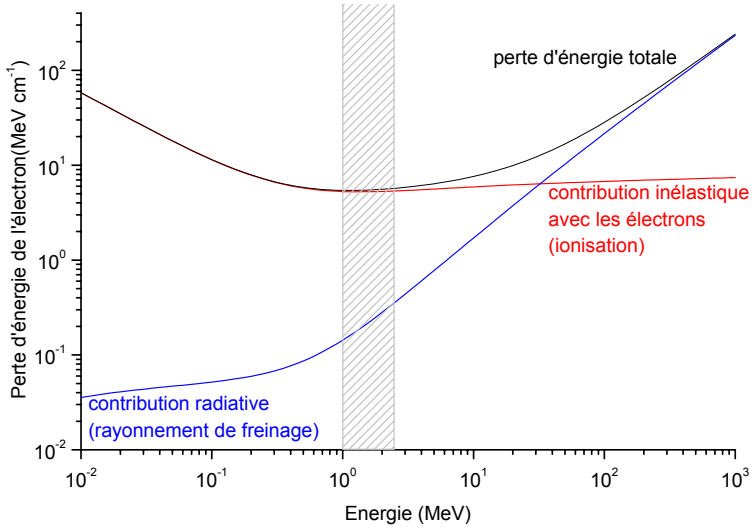


Figure V.25 : Contributions des collisions inélastiques (avec les électrons de la cible) et du rayonnement de freinage au pouvoir d'arrêt des électrons (TEL) en fonction de leur énergie. Calcul effectué sur la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ par le logiciel ESTAR.

La **fluence** ϕ est le second paramètre expérimental caractérisant directement une irradiation. Elle correspond au nombre d'électrons incidents par cm^2 sur l'échantillon. Dans le cadre de nos expériences, elle est déterminée directement à partir de la charge Q mesurée à partir du socle de cuivre sur lequel repose les échantillons. Cependant, Q résulte du nombre d'électrons incidents diminué du nombre d'électrons absorbés par le système (film de cuivre-échantillon-socle). Il faut donc corriger la charge mesurée du rendement d'électrons absorbés η pour connaître la fluence réelle sur l'échantillon. η peut être calculé théoriquement à l'aide du logiciel PENELOPE, qui donne la liberté de reproduire le dispositif réel d'irradiation en décrivant plusieurs couches de matériaux différents (Tableau V.3). η peut également être déterminé expérimentalement, comme cela est montré dans l'annexe V. La fluence est alors calculée à partir de l'équation (V.31), où d représente le diamètre du diaphragme que le faisceau d'électrons incident traverse avant d'atteindre le porte–échantillon, et e la charge d'un électron ($1{,}602.\ 10^{-19}$ C). Lors des différentes campagnes d'irradiation, les échantillons ont été irradiés avec une fluence comprise entre $3{,}4.\ 10^{17}$ et $1{,}9.\ 10^{19}$ e^-/cm^2 (Tableau V.4).

$$\phi = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot d^2 \cdot e \cdot \eta} \qquad \textbf{(V.31)}$$

Tableau V.4 : Bilan des différentes campagnes d'irradiation. La fluence, la dose absorbée et les dpa (E_d=30 eV pour tous les atomes de la cible) calculés à l'aide du logiciel PENELOPE et du programme de M. Lesueur, sur la hollandite de référence, sont indiqués pour chaque campagne. * désigne un lot différent de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ que celui utilisé pour la majorité des campagnes.

irradiations	Energie (MeV)	Fluence (cm^{-2})	Dose (Gy)	dpa moyen	dpa (O)	dpa (Al)	dpa (Ti)	dpa (Ba)
*A	2,5	$4,8\ 10^{18}$	$2,2\ 10^{9}$	$1,8\ 10^{-4}$	$1,410^{-4}$	$1,8\ 10^{-4}$	$2,5\ 10^{-4}$	$5,2\ 10^{-4}$
*B	1	$3,6\ 10^{18}$	$1,9\ 10^{9}$	$6,6\ 10^{-5}$	$6,4\ 10^{-5}$	$7,5\ 10^{-5}$	$7,8\ 10^{-5}$	$5,3\ 10^{-6}$
C	1	$8,1\ 10^{17}$ à $1,4\ 10^{19}$	$4,3\ 10^{8}$ à $7,5\ 10^{9}$	$1,5\ 10^{-5}$ à $2,6\ 10^{-4}$	$1,5\ 10^{-5}$ à $2,5\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-5}$ à $3,0\ 10^{-4}$	$1,8\ 10^{-5}$ à $3,1\ 10^{-4}$	$1,2\ 10^{-6}$ à $2,1\ 10^{-5}$
D	2,5	$3,4\ 10^{17}$ à $1,2\ 10^{19}$	$1,4\ 10^{8}$ à $5,05\ 10^{9}$	$1,3\ 10^{-5}$ à $4,6\ 10^{-4}$	$9,6\ 10^{-6}$ à $3,4\ 10^{-4}$	$1,3\ 10^{-5}$ à $4,6\ 10^{-4}$	$1,8\ 10^{-5}$ à $6,3\ 10^{-4}$	$3,7\ 10^{-5}$ à $1,3\ 10^{-3}$
E	1,5	$5,8\ 10^{18}$	$3,1\ 10^{9}$	$1,5\ 10^{-4}$	$1,3\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-4}$	$2,0\ 10^{-4}$	$2,6\ 10^{-4}$

La **dose absorbée** correspondant à l'énergie absorbée par unité de masse du matériau est aussi largement utilisée pour décrire ces expériences. Elle s'exprime selon l'équation (V.32) en Gray (1 Gy = 1 J. kg^{-1}) où ΔE est l'énergie déposée par particule incidente au cours de son trajet à travers l'échantillon, calculée à l'aide du logiciel PENELOPE (Tableau V.3), ρ la densité et ep l'épaisseur de la hollandite de référence. Dans l'absolu, pour calculer la dose absorbée, seule l'énergie déposée par les collisions inélastiques avec les électrons doit être considérée. Cependant, comme les différentes contributions de l'énergie déposée ne sont pas explicitement données par le calcul effectué à l'aide du logiciel PENELOPE et que la part inélastique est largement prédominante devant les autres (Figure V.25), cette valeur de ΔE a été utilisée dans l'équation (V.32). L'incertitude de la détermination de la dose est estimée à 20% par cette méthode.

$$D = \frac{4 \cdot \Delta E \cdot Q \cdot 1000}{\pi \cdot d^2 \cdot ep \cdot \rho \cdot \eta} = \frac{\phi \cdot e \cdot 1000 \cdot \Delta E}{ep \cdot \rho} \qquad \textbf{(V.32)}$$

Cette dose a aussi été calculée à partir de la perte d'énergie électronique de l'électron déterminée à l'aide du logiciel ESTAR (le plus couramment utilisé) dont le principe est détaillé en annexe V. La différence relative avec la dose issue du logiciel PENELOPE est le plus souvent supérieure à 90%, même en la corrigeant du rendement des électrons absorbés déterminé expérimentalement. Elle ne résulte que partiellement de la différence des rendements (théorique et expérimental), car la différence entre les fluences n'est pas aussi importante. Par contre, elle est certainement la conséquence de la contribution des électrons rétrodiffusés sur le socle en cuivre à l'intérieur de l'échantillon qui n'est considérée que par le logiciel PENELOPE. C'est pourquoi, pour caractériser les effets d'irradiation, nous avons préféré la quantification par PENELOPE qui considère le dispositif expérimental réel.

La notion de **déplacement par atome (dpa)** est généralement introduite afin de quantifier les endommagements structuraux dus aux irradiations. Elle sera détaillée dans la partie II.3.

II.1.3. Les différentes campagnes d'irradiation menées au cours de cette étude

L'ensemble des irradiations a été effectué à des énergies comprises entre 1 et 2,5 MeV pour des fluences comprises entre 3,4. 10^{17} et 1,4. 10^{19} cm^{-2} et des doses absorbées allant de 1,4. 10^{8} à 7,5. 10^{9} Gy (Tableau V.4). Le **débit de dose**, correspondant à la vitesse du dépôt de dose absorbée, contrôlé par le courant appliqué (de 4,5 à 16,7 µA), varie de 7,3 à 20,9 $kGy.s^{-1}$ selon les irradiations, pour étudier l'influence du débit de dose sur la concentration des défauts d'irradiation. Cependant, la majorité des irradiations a été effectuée autour de 18 $kGy.s^{-1}$. Ce dernier débit de dose a été choisi afin de minimiser un éventuel recuit des défauts d'irradiation résultant de l'échauffement de l'échantillon. Lors de ces irradiations, à 18 $kGy.s^{-1}$, la température de la hollandite n'a jamais excédée 59°C.

Les différentes irradiations associées à chaque échantillon ne sont pas détaillées cas par cas mais sont regroupées par campagnes dans le Tableau V.4.

- Les campagnes d'irradiations *A et *B sont différenciées car elles n'ont pas été effectuées sur le même lot d'échantillons de composition de référence que les irradiations suivantes (C, D, E), ce qui peut éventuellement avoir un impact sur les concentrations en défauts d'irradiation via des concentrations différentes en impuretés, notamment.
- Les irradiations C et D ont été réalisées pour étudier l'effet de la dose à une énergie incidente donnée des électrons (1 ou 2,5 MeV) sur une gamme s'étendant de 1,4. 10^{8} à 7,5 10^{9} Gy. L'influence de l'énergie incidente a aussi été déterminée en irradiant les échantillons à une dose donnée avec deux énergies 1 et 2,5 MeV. La variation de l'énergie incidente pour la composition de référence ($Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$) permet d'essayer de différencier les défauts résultant d'un dépôt d'énergie électronique (interaction inélastique) de ceux provenant d'un effet de seuil de déplacement des atomes de la hollandite (collisions ballistiques). En effet, la proportion de ces deux interactions varie lors de ces irradiations même si l'interaction inélastique entre les électrons incidents et la matrice reste évidemment prédominante (paragraphes I.1.1.4. et I.1.2.3 de ce chapitre). Notamment, à forte énergie incidente, l'énergie déposée (inélastique) par électron est plus faible comme le suggère l'équation (V.22) du paragraphe I.1.2.1 et comme le montre le Tableau V.3. Au cours de ces irradiations, l'influence du débit de dose a aussi été étudiée.
- La campagne E regroupe toutes les irradiations à 1,5 MeV dédiées à l'étude de l'influence de la composition chimique de la hollandite sur son comportement sous irradiation électronique. Elle a permis aussi de compléter la précédente étude de l'énergie incidente sur la composition de référence.

II.1.4. Notion de fluence ou de dose équivalente

La fluence et la dose absorbée associées à la campagne E dans le Tableau V.4 ont été déterminés sur la composition de référence bien qu'elle regroupe les irradiations pour de nombreuses compositions différentes de hollandite, afin de permettre une comparaison directe entre tous les échantillons irradiés. Néanmoins, pour s'assurer que l'influence de la composition chimique des différents hollandites était négligeable sur la dose absorbée réelle par les échantillons, les différentes contributions à la perte d'énergie par électron ont été calculées rapidement à l'aide du logiciel ESTAR. Nous avons considéré la composition et la densité théorique de chaque matériau (déduite des paramètres de maille calculés à partir des diagrammes de diffraction X) pour des irradiations électroniques de 1,5 MeV. Seules les compositions pour lesquelles des changements importants ont été réalisés sont reportées dans le Tableau V.5, c'est à dire celles obtenues en changeant la nature des cations trivalents de la charpente (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}) ou en substituant partiellement les cations baryum des tunnels par du césium. Les résultats obtenus montrent que la variation relative entre les différents échantillons reste de l'ordre de 2% pour la perte d'énergie totale ou inélastique et de 8% au maximum pour le rayonnement de freinage. L'incertitude concernant la dose étant estimée à 20% pour un même échantillon (paragraphe II.1.2), l'effet de la composition chimique est donc négligeable et par conséquent, cette notion de fluence ou de dose équivalente reste totalement justifiée.

Tableau V.5 : Contributions inélastique et radiative (rayonnement de freinage) à la perte d'énergie totale (-dE/dx) et le parcours moyen R de l'électron lors d'irradiations de 1,5 MeV (calculs à l'aide du logiciel ESTAR).

Différentes compositions étudiées	$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{inel}$	$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad}$	$\left(\frac{-dE}{dx}\right)$	R (mm)
	MeV cm^2/g			
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1,358	$5,404\ 10^{-2}$	1,412	2,21
$Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1,342	$5,691\ 10^{-2}$	1,399	2,14
$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1,327	$5,880\ 10^{-2}$	1,385	2,05
$Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	1,343	$5,607\ 10^{-2}$	1,399	2,13
$Ba_{1,04}Cs_{0,24}(Fe_{2,32}Ti_{5,68})O_{16}$	1,337	$5,808\ 10^{-2}$	1,395	2,11

II.2. Ce qu'il est possible de prévoir sur l'effet des collisions inélastiques sur la hollandite

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, l'interaction de la matière avec les électrons incidents conduit majoritairement à des collisions inélastiques avec les électrons de la matrice induisant des excitations électroniques et des ionisations.

Dans un matériau isolant, les électrons excités passent de la bande de valence à la bande de conduction. Une paire électron-trou est ainsi créée, comme l'illustre très schématiquement la Figure V.26. L'électron et le trou libre peuvent alors diffuser jusqu'à leur

capture par des impuretés, des défauts ou des sites plus ou moins perturbés du matériau. Le piégeage de l'électron (ou du trou) forme alors un centre à électron (trou) dont le niveau d'énergie est plus ou moins proche de la bande de conduction (de valence). Leur structure électronique est semblable à celle du bas de la bande de conduction (du haut de la bande de valence, respectivement) [38]. Par conséquent, la nature des défauts électroniques induits par les irradiations dans la hollandite peut être prédite par la connaissance des principales caractéristiques de sa structure de bande.

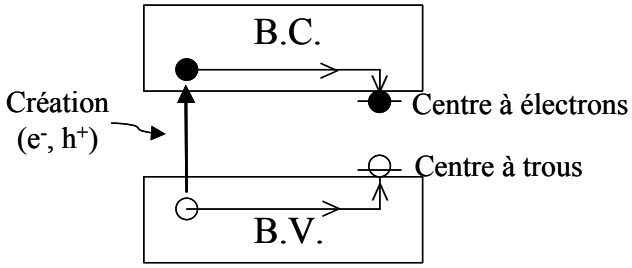


Figure V.26. Schéma représentant la création des défauts électroniques induits par des irradiations ionisantes à l'aide d'un schéma de bandes d'énergie d'un isolant (B.V. bande de valence, B.C. bande de conduction).

Nous avons approché la structure de bande de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ par une méthode semi-empirique ('Extended Hückel Tight-Binding Method', E.H.T.B.). Bien que cette structure électronique ait déjà été détaillée dans le chapitre IV, les principaux résultats sont redonnés dans ce paragraphe pour faciliter la discussion. La structure de bande de cette hollandite, autour du gap, est représentée sur la Figure V.27. Cette dernière montre que le haut de la bande de valence est essentiellement constitué des orbitales 2p des atomes d'oxygène et le bas de la bande de conduction des orbitales 3d des atomes de titane. **Par conséquent, les centres à électrons seront liés aux ions Ti^{4+}, formant des défauts de type Ti^{3+} et les centres à trou seront liés aux oxygènes**.

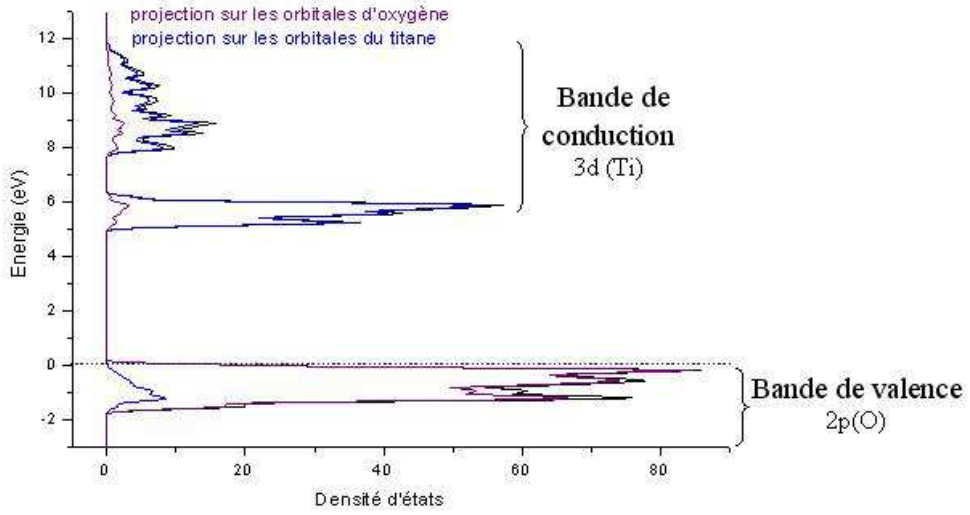


Figure V.27 : Structure de Bande de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$.

Ces espèces oxygénées peuvent être de type O^-, O_2^{3-}, ou O_2^-, la liaison O-O étant anti-liante à l'extrême haut de la bande de valence comme l'illustre la Figure V.28, représentant la densité de population de recouvrement O-O selon l'énergie des états de la hollandite. Le piégeage du trou engendre alors une diminution de la distance O-O et ainsi la formation d'espèces du type O_2^{3-}. Si plusieurs trous sont piégés, des espèces O_2^- peuvent alors être créées.

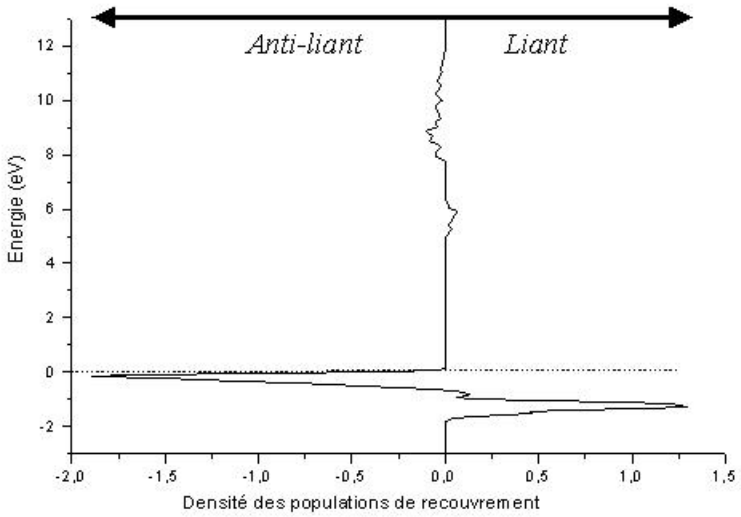


Figure V.28 Nature anti-liante des liaisons O-O de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$.

Par ailleurs, la création de défauts structuraux par des phénomènes de radiolyse ne sont pas prévisibles théoriquement, à priori, dans des matériaux (oxydes) complexes. Seules les études expérimentales permettront de savoir si ces phénomènes ont effectivement lieu dans la hollandite.

II.3. Effet des collisions élastiques sur un matériau de type hollandite

Les collisions élastiques, bien qu'elles ne soient pas prépondérantes dans le cas des irradiations électroniques, ne doivent pas être négligées dans cette étude car certaines techniques de caractérisation des effets d'irradiation (RPE par exemple) permettent de détecter les défauts ponctuels pouvant provenir notamment de déplacements atomiques.

II.3.1. Le nombre de déplacements atomiques

La notion de dpa, représentant le nombre de déplacements par atome induits par le rayonnement incident et défini par l'équation (V.17), est la plus utilisée pour quantifier les endommagements structuraux, induits par les collisions élastiques.

II.3.1.1. Les sections efficaces de déplacement de chaque atome

La détermination du nombre de dpa requiert celle de la **section efficace σ_d de déplacement** des éléments constitutifs du matériau (ici la hollandite) qui repose notamment

sur leurs valeurs des énergies de seuil de déplacement E_d, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre (paragraphe I.1.1.3). Or ces valeurs ne sont pas connues pour la hollandite comme d'ailleurs pour la plupart des matrices envisagées pour le stockage des déchets nucléaires. Les valeurs de E_d reportées dans le Tableau V.6 pour l'anion O^{2-} et certains cations métalliques, déterminées pour quelques oxydes simples, permettent d'avoir un ordre de grandeur. Elles s'étendent sur un domaine d'énergie relativement large même pour des ions identiques (tels que l'oxygène) car elles dépendent aussi de la structure des matériaux et de l'orientation cristalline (anisotropie). De plus, pour un type d'atome et de matériau, plusieurs valeurs de E_d sont reportées dans la littérature, ce qui reflète la difficulté de les déterminer (paragraphe I.1.1.3).

Tableau V.6. Quelques valeurs d'énergie de déplacement E_d, extraites de la littérature, dans le cas d'oxydes simples.

Matériaux	Références	E_d (cations)	E_d (anions)
TiO_2	[39, 40]	50	39
Al_2O_3	[3, 21]	20	50
	[41]	18	76
MgO	[3, 21, 41]	55	55
ZnO	[3, 21]	50	55
	[5]	40	57
UO_2	[3]	40	20

C'est pourquoi, nous avons déterminé la section efficace de déplacement σ_d de chaque élément de la hollandite en utilisant des valeurs de E_d, aussi bien pour l'oxygène que pour les cations, comprises entre 20 et 60 eV à l'aide du programme élaboré par M. Lesueur [42] (présenté en annexe V). Ce dernier traite des collisions primaires et secondaires engendrées par un électron sur un atome donné. La nature du matériau n'est pas considérée, que ce soit sa composition, sa densité ou sa structure. La Figure V.29 représente la variation de la section efficace de déplacement des ions constitutifs de la hollandite de référence de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, en fonction de l'énergie incidente des électrons et de l'énergie de déplacement de l'ion considéré. Elle montre notamment que les atomes légers (O, Al) de la matrice commencent à se déplacer à plus faible énergie que les atomes plus lourds (Ti, Ba). Par contre, leurs sections efficaces de déplacement sont moins importantes que celle des atomes lourds et notamment de celle du baryum à forte énergie (variations en Z^2). Ce type d'évolution était escompté d'après le paragraphe I.1.1. En effet, l'énergie maximale transférée T_m (équation (V.12)) est d'autant plus importante que les masses des particules sont proches, c'est à dire pour des atomes légers dans le cadre d'irradiations électroniques. De plus, la section efficace différentielle pour un électron (équations (V.19) et (V.20)) variant en Z_2^2,

sera alors grande pour les atomes lourds, une fois que le transfert d'énergie aura atteint l'énergie seuil, généralement plus élevée pour ces derniers.

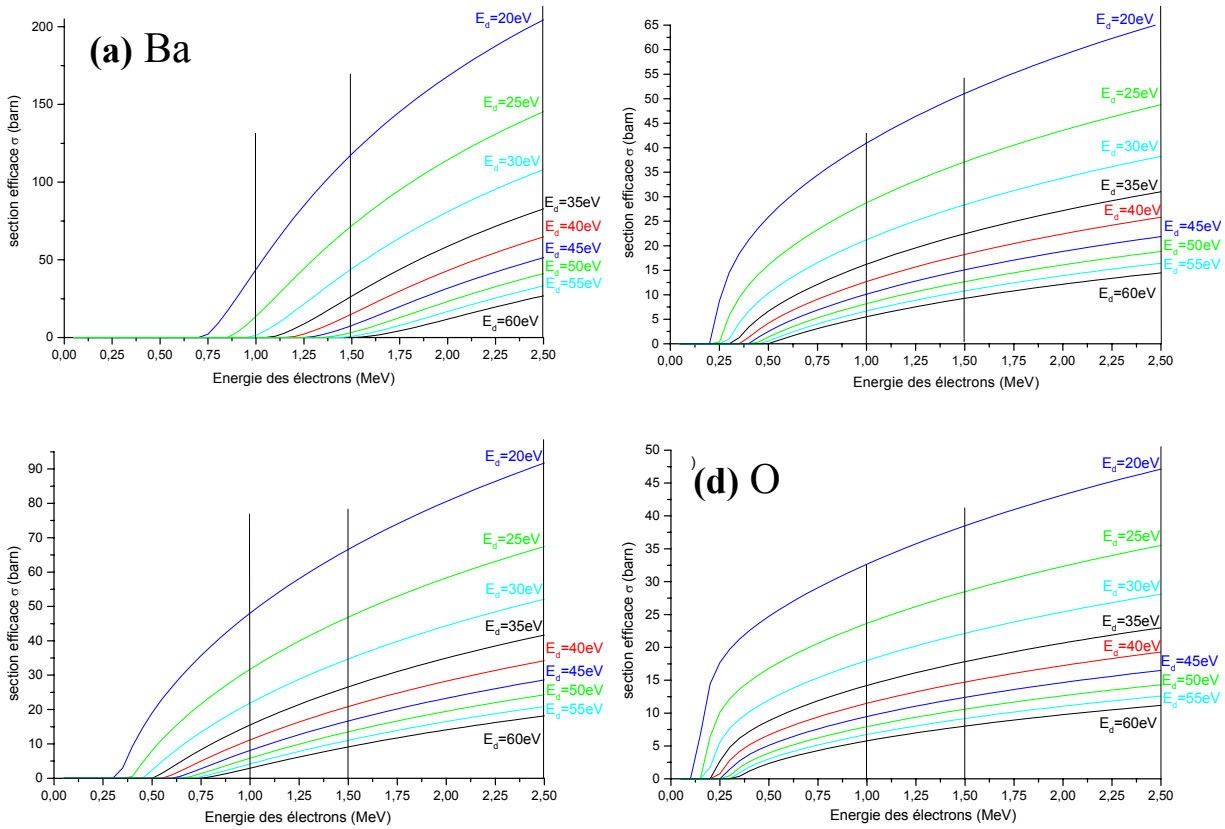


Figure V.29. Evolution de la section efficace de déplacement en fonction de l'énergie des électrons incidents (0-2,5 MeV) et de la valeur de l'énergie de déplacement E_d (20-60 eV) pour le baryum (a), aluminium (b), titane (c) et oxygène (d) obtenue à l'aide du programme de M. Lesueur.

En comparant la valeur des sections efficaces aux différentes énergies incidentes utilisées, nous pouvons conclure que tous les atomes de la hollandite peuvent être déplacés lors des irradiations électroniques à 2,5 MeV quelles que soient les valeurs d'énergie de déplacement considérées (entre 20 et 60 eV). Par contre, pour des irradiations à 1 et 1,5 MeV, les atomes de baryum ne seront pas déplacés si leur énergie de déplacement E_d est supérieure à 25 eV ou 50 eV, respectivement. Par conséquent, si un effet de seuil est observé entre les différentes irradiations de 1 et 2,5 MeV, les atomes de baryum en seront responsables.

II.3.1.2. La section efficace moyenne de la hollandite

En pondérant la section efficace de déplacement de chaque élément par son pourcentage atomique dans la composition du matériau, la section efficace moyenne de la hollandite a été déterminée en considérant des énergies de déplacement égales pour tous les atomes de la matrice. Sa variation en fonction de l'énergie incidente et de quelques valeurs de E_d est illustrée sur la Figure V.30 a. Un rapport de 1,8 à 2,8 des sections efficaces de 1 et 2,5 MeV est obtenue lorsque E_d varie de 20 à 60 eV. L'énergie de l'électron incident a certes un

plus fort impact sur ce rapport pour des E_d relativement grandes. Pour décrire les irradiations, le Tableau V.4 donne le nombre de dpa moyen pour la hollandite, calculé d'après l'équation (V.17) en considérant la section efficace moyenne déterminée à partir des énergies de déplacement de chaque atome, prises égales à 30 eV. Les dpa relatifs à chaque atome sont aussi indiqués. Aux fluences faibles, le nombre de dpa est similaire entre les irradiations de 1 et 2,5 MeV, ce qui n'est guère le cas à forte fluence (facteur 1,8). Cette différence résulte de la contribution des dpa relatifs aux atomes de baryum qui augmentent fortement entre 1,5 et 2,5 MeV, néanmoins atténuée du faible pourcentage atomique des atomes de baryum dans la composition.

II.3.1.3. La notion de dpa équivalent

De la même manière que pour la dose absorbée équivalente, nous avons calculé le nombre de dpa associé à chaque irradiation pour la hollandite de référence et non pour les autres matériaux, d'où la notion de dpa équivalent. Néanmoins, nous avons voulu évaluer l'influence de la composition chimique sur le nombre de dpa moyen via la section efficace de déplacement, décrivant les irradiations effectuées pour vérifier que notre approximation n'engendrait pas une erreur trop importante. Les variations de la section efficace moyenne de quelques compositions sont représentées par la Figure V.30 b, en considérant E_d égale à 30 eV pour tous les éléments. Ces courbes présentent toutes la même allure. Néanmoins elles se distinguent tout de même de celle de la composition de référence car l'atome d'aluminium est un atome plus léger que les autres atomes trivalents. La différence relative la plus importante reste cependant inférieure à 8%. Par conséquent, l'utilisation de dpa équivalent est tout à fait justifiée, étant donné l'incertitude sur la fluence.

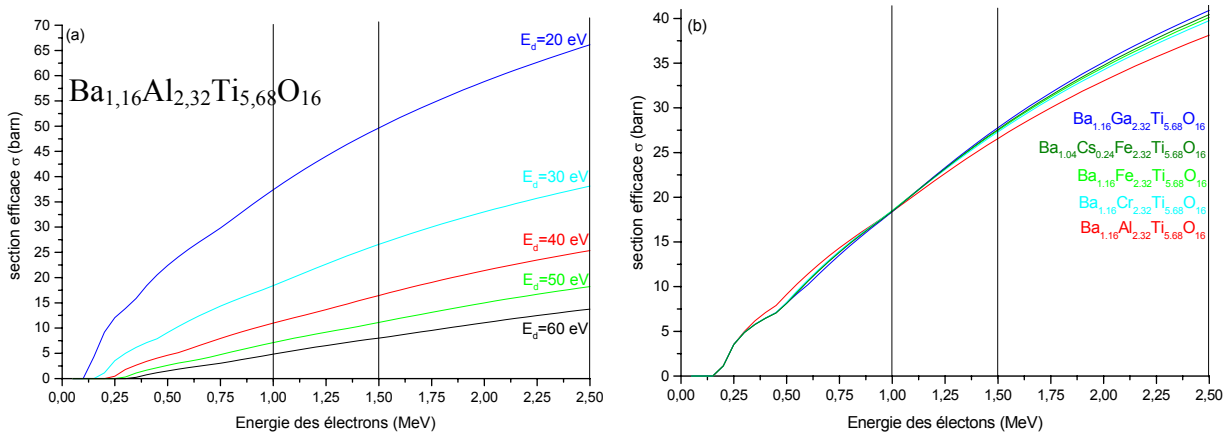


Figure V.30 Section efficace moyenne de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ en fonction de l'énergie incidente de l'électron et des énergies de déplacement des atomes de la matrice (a). Comparaison de la section efficace moyenne de la hollandite en fonction de sa composition en considérant E_d=30 eV pour tous les atomes (b).

Cette description des irradiations par le nombre de dpa moyen est tout de même à nuancer car elle repose sur une égalité des énergies de déplacement entre les atomes. Or, une

telle hypothèse n'est aucunement justifiée. Notamment, du point de vue structural, des cations tels que le baryum situé dans les tunnels de la hollandite (auparavant envisagée comme conducteur ionique [43-52]), ne possèdent certainement pas le même seuil de déplacement que les atomes constituant le squelette. De plus, le caractère iono-covalent des différentes liaisons chimiques influe aussi sur l'énergie de déplacement. Cependant, comme dans la majorité des études actuelles portant sur les effets d'irradiation sur les matrices nucléaires pour lesquelles les énergies de déplacement E_d ne sont pas connues, cette hypothèse est usuelle pour décrire les irradiations, faute de mieux.

II.3.2. Les collisions secondaires

Nous nous sommes intéressés, par la suite, aux collisions secondaires pour savoir si les atomes primaires déplacés par les électrons incidents pouvaient effectivement engendrer d'autres déplacements dans la matrice. Ces collisions secondaires étaient déjà prises en compte dans le programme de M. Lesueur pour le calcul de la section efficace, mais ne sont pas différenciées des collisions primaires. Par conséquent, leurs contributions n'étaient pas apparentes. Pour les mettre en évidence, des simulations à partir du logiciel SRIM/TRIM (Stopping and Range of Ions in Matter / Transport of Ions in Matter [53], Annexe V) ont été effectuées sur la hollandite de référence (échantillon d'épaisseur 0,5 mm). Ces calculs concernent les irradiations par des ions de même nature que les atomes de la cible, d'énergie incidente correspondant à l'énergie maximale transférée T_m par l'électron incident lors de l'irradiation électronique (équation (V.18), Tableau V.7). Comme le montre le Tableau V.7, T_m est plus important pour les atomes légers (masse plus proche de celle des électrons) au sein d'une même irradiation. De plus, T_m augmente assez rapidement avec l'énergie incidente des électrons pour un atome considéré. T_m devient ainsi suffisamment important pour des irradiations de 2,5 MeV pour engendrer des collisions secondaires, particulièrement pour l'oxygène. C'est pourquoi, les simulations ont essentiellement concerné les collisions secondaires des irradiations à 2,5 MeV, excepté pour l'oxygène pour lequel l'irradiation à 1 MeV est aussi reportée.

Tableau V.7. Valeurs de l'énergie maximale transférée T_m, calculées à partir de l'équation (V.18) pour chaque atome de la matrice de référence lors des irradiations de 1 à 2,5 MeV

$E_{électron}$ (MeV)	T_m(O) (eV)	T_m(Al) (eV)	T_m(Ti) (eV)	T_m(Ba) (eV)
1 MeV	271	161	90	31,5
1,5 MeV	506	300	169	59
2,5 MeV	1178	699	394	137

Tout d'abord, le parcours projeté de chaque ion ainsi que la perte d'énergie électronique et nucléaire ont été approximativement déterminés par SRIM, logiciel permettant un calcul rapide de leurs variations en fonction de l'énergie incidente des ions en considérant uniquement la composition et la densité de la hollandite. Comme le montre le Tableau V.8, ces ions secondaires peuvent parcourir plusieurs distances interatomiques (13-35 Å) et ainsi

jouer le rôle de projectile. Le parcours projeté de l'oxygène (T_m=1200 eV) atteint notamment 35 Å, cela résulte d'une perte d'énergie nucléaire plus faible que pour les autres du fait de sa vitesse plus importante. Comme l'illustrent le Tableau V.8 et la Figure V.3, les collisions élastiques dominent évidemment les interactions à ces énergies ($(-\frac{dE}{dx})_{inel} < (-\frac{dE}{dx})_{nucl}$).

Tableau V.8 : Parcours projeté, perte d'énergie électronique et nucléaire, calculés à l'aide de SRIM, des ions incidents dont l'énergie est proche des valeurs de T_m correspondantes (Tableau V.7).

Nature et énergie des ions incidents (eV)	R_p (Å)	$(-\frac{dE}{dx})_{inel}$ (eV/Å)	$(-\frac{dE}{dx})_{nucl}$ (eV/Å)
O (1200)	35	3,8	20,7
O (275)	13	1,8	13,8
Al (700)	21	2,0	29,3
Ti (400)	15	1,7	32,7
Ba (140)	13	0,7	21,1

Le logiciel TRIM a ensuite été utilisé pour déterminer le nombre de déplacements induits, les distributions des ions dans la matrice ainsi que celles des différentes contributions de la perte d'énergie en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Les différentes distributions sont représentées dans la Figure V.31 pour l'irradiation par des ions oxygène de 1178 eV, en considérant les énergies de déplacement prises par défaut par le logiciel (25 eV pour les cations et 28 eV pour l'oxygène) pour les atomes de la hollandite. Les pertes d'énergie induisant des ionisations, des déplacements atomiques et des phonons sont distinguées en différenciant aussi leur origine: ions incidents ou noyaux de recul (correspondant aux atomes de la cible déplacés par un ion incident). Les pertes d'énergie par phonons résultent de deux phénomènes: soit l'énergie transférée à l'atome de la cible est insuffisante ($<E_d$) pour qu'il sorte de son site, soit l'énergie de l'ion incident après la collision ($<E_d$) ne lui permet pas de continuer son parcours. Ces atomes perdent alors leur énergie par vibrations qui conduisent à un échauffement du matériau. La Figure V.31b montre que la perte d'énergie par phonons est prédominante par rapport à celle produisant des déplacements atomiques, pour les ions et les noyaux de recul. Cela résulte de la faible énergie incidente des ions qui permet globalement peu de déplacements atomiques. Les pertes d'énergie par les phonons sont notamment plus importantes pour les noyaux de recul dès les premiers angstrœms. Par conséquent, les collisions induites par les noyaux de recul induisent moins de déplacements atomiques, par rapport aux ions incidents. De plus, la Figure V.31b confirme que les interactions sont dominées par les interactions élastiques (phonons et déplacements) quelle que soit la profondeur. Le profil de distribution des ions montre que bien que le parcours projeté est de 38 Å (légèrement différent de celui calculé par SRIM), certains ions peuvent se déplacer sur une centaine d'angstrœms.

Les différents paramètres moyens extraits de ces simulations sont reportés dans le Tableau V.9. Ces paramètres confirment que la perte d'énergie se produit essentiellement via les phonons, et ce d'autant plus que l'énergie incidente des ions est faible. Le nombre de

déplacements par ion incident est aussi déterminé. Pour les irradiations électroniques à 2,5 MeV, l'ion oxygène est alors celui qui induit le plus de déplacements atomiques du fait de son énergie incidente la plus élevée, suivi des ions aluminium, titane et baryum. Pour l'irradiation par des ions oxygène de 1178 eV, ce calcul montre également que les atomes d'oxygène sont majoritairement déplacés, suivis des atomes d'aluminium et du titane. Cette différence résulte certes du pourcentage de ces éléments dans la hollandite mais aussi du rapport de masse entre les atomes de la cible et la particule incidente.

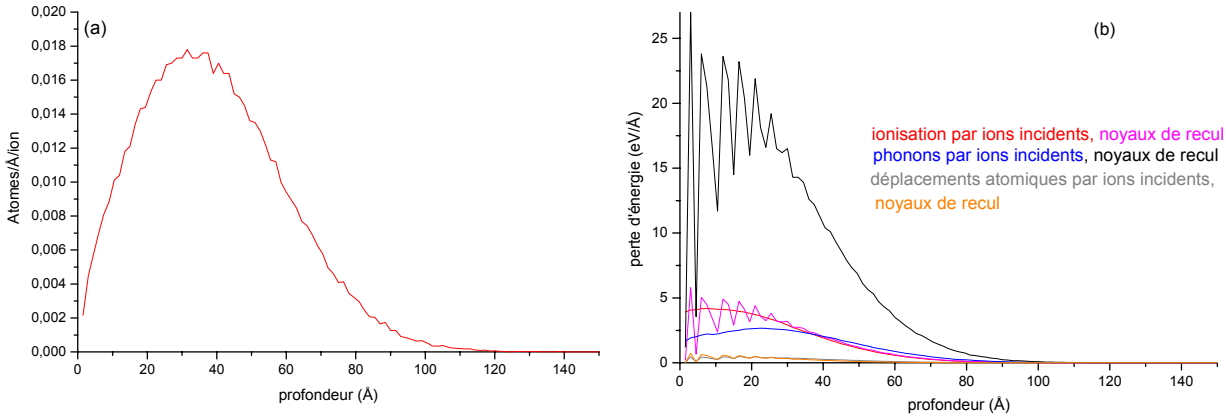


Figure V.31 : Distributions des ions incidents (a) et des différents mécanismes de pertes d'énergie des ions (b) en fonction de la distance à la surface (profondeur) de l'échantillon, pour une irradiation par des ions oxygène d'énergie 1178 eV, calculées à l'aide du logiciel TRIM. Les oscillations des pertes d'énergie visibles au début du parcours des ions (b) sont statistiques.

Tableau V.9 : Parcours projeté R_p de l'ion incident, nombre de déplacements et pourcentages des différentes contributions à la perte d'énergie pour chaque ion (produisant des ionisations, des déplacements ou perdue via les phonons), déterminés par TRIM. L'énergie des ions incidents est la valeur de l'énergie transférée T_m aux ions après choc élastique avec des électrons incidents de 2,5 ou 1 MeV (Tableau V.7).

Nature (E=T_m eV) des ions	R_p (Å)	Nombre d'atomes déplacés/ion	% $(\frac{dE}{dx})$ ionisation	% $(\frac{dE}{dx})$ phonons	% $(\frac{dE}{dx})$ déplacements
O (1178)	38	11,7	24,8	72,5	2,7
O (271)	15	2,5	18,1	79,8	2,2
Al (699)	22	7,6	17,7	79,4	2,9
Ti (394)	15	4,3	15,2	82,1	2,7
Ba (137)	14	1,2	10,3	88	1,7

Par conséquent, quelques déplacements secondaires ont réellement lieu lors d'irradiations électroniques de 2,5 MeV. Par contre, ils seront quasi-inexistants lors des irradiations de 1 MeV excepté quelques-uns engendrés par l'oxygène (2,5 déplacements/ion), étant donné leur faible énergie incidente T_m (Tableau V.7). Toutefois, il ne faut pas oublier que nous avons considéré le cas le plus défavorable pour effectuer ces simulations. En effet, nous avons considéré que l'énergie incidente des ions était l'énergie maximale transférée T_m par les électrons incidents. Or, la probabilité de ce transfert

d'énergie est relativement faible, d'après l'expression de la section efficace (équation (V.12)). Par conséquent, un nombre très faible de déplacements secondaires (et principalement à 2,5 MeV) est à prévoir, d'autant plus qu'il est connu que TRIM surestime largement le nombre de défauts ponctuels résiduels.

II.4. Comparaison des irradiations électroniques externes aux conditions réelles de stockage du césium radioactif

Nos irradiations étant toutes effectuées par des irradiations électroniques externes, il est important d'examiner dans quelle mesure celles-ci peuvent simuler les effets d'irradiations internes provoqués par la désintégration β du césium radioactif.

II.4.1.1. Les rayons γ

Dans les paragraphes précédents concernant nos expériences, nous n'avons considéré que l'effet des particules β, cependant les isotopes radioactifs du césium sont aussi émetteurs γ d'énergie voisine de 0,6 MeV lors de leur désintégration. Pour déterminer l'interaction prédominante de ces photons avec la hollandite (paragraphe I.2 de ce chapitre), nous avons déterminé le numéro atomique effectif Z_{eff} de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ à l'aide de l'équation (V.27). Etant estimé à 38 (n est le plus souvent pris égal à 5 [11]), l'effet Compton domine ces interactions, d'après la Figure V.5. Des électrons Compton sont alors générés. Leur énergie peut atteindre 0,477 MeV, d'après l'expression de l'énergie maximale de transfert indiquée par l'équation (V.30), pour les irradiations γ issues du ^{137}Cs (0,662 MeV). Ces électrons Compton génèrent donc les mêmes dégâts d'irradiation dans la hollandite que les particules β ($E_\beta(^{137}Cs)$=0,514 MeV), majoritairement des ionisations et des excitations électroniques et quelques déplacements atomiques (T_m(O)=96 eV pour un électron de 0,477 MeV). C'est pourquoi peu d'irradiations externes γ, nécessitant de longues durées d'exposition pour obtenir des doses équivalentes au stockage, ont été effectuées dans le cadre de notre étude. Nous n'avons uniquement pu irradier que quelques échantillons de hollandite par des photons γ issues d'une source de ^{137}Cs à une dose de 14,4 kGy avec un débit de 3,6 $kGy.h^{-1}$.

II.4.1.2. Les noyaux de recul β

L'énergie des noyaux de recul baryum (noyau fils du césium radioactif) est comprise entre 2 et 4,6 eV [54]. Par conséquent, comme l'ont montré notamment les simulations à l'aide des logiciels SRIM et TRIM pour des ions baryum de plus forte énergie incidente (Tableau V.9), aucun déplacement atomique ne peut résulter de ces reculs. Ces ions vont donc dissiper leur énergie uniquement par vibrations atomiques.

II.4.1.3. Le rayonnement β

Etant donné l'énergie des rayons γ et des noyaux de recul baryum, l'étude des effets des irradiations émises par le césium radioactif se résume majoritairement à celles des particules β.

L'énergie des particules β émises par le césium radioactif s'étend de 0,1 à 1,2 MeV. Néanmoins, elle est principalement de 0,514 MeV (94% des particules β du ^{137}Cs) pendant les premières décennies de stockage puis de 0,2 MeV par la suite (particules β du ^{135}Cs) (paragraphe II.1.2.1 du chapitre I). Cependant, dans le cadre de cette étude, les irradiations électroniques externes ont été menées à **plus forte énergie** (1-2,5 MeV) car l'énergie de 0,5 MeV n'était pas disponible sur l'accélérateur Van de Graaff utilisé. Il était, en outre, nécessaire de faire varier l'énergie incidente des électrons dans la plus large gamme possible afin d'étudier les mécanismes de production de défauts ponctuels.

A l'aide du logiciel ESTAR, il apparaît que les particules β de 0,514 MeV peuvent parcourir 0,56 mm dans la hollandite de référence (R_{ESTAR}). Leurs pertes d'énergie électronique et élastique (par unité de longueur) sont plus importantes que pour nos irradiations, étant donné que l'énergie incidente des particules β est plus faible (équations (V.24) et (V.20) et Tableau 1 de l'annexe V). Cependant, le nombre total de déplacements atomiques induits sera plus faible. En effet, la section efficace de déplacement des atomes est moins importante, voir nulle dans le cas du baryum quelle que soit son énergie de déplacement (de 20 à 60 eV) ou du titane si cette dernière est supérieure à 30 eV (Figure V.29 et Figure V.30). De plus, les collisions secondaires sont alors négligeables, étant donné les valeurs des énergies maximales transférées par l'électron reportées dans le Tableau V.10 comparées à celles de nos irradiations dans le Tableau V.9, même celles concernant les ions oxygène (0,7 lacunes/ions; 84% de la perte d'énergie totale via les phonons). **Par conséquent, les endommagements dus aux déplacements atomiques induits par les collisions ballistiques sont surestimés avec nos irradiations électroniques (E> 1 MeV)**. Cependant, la perte d'énergie électronique, étant plus importante pour les particules β du césium (Tableau 1 de l'annexe V), celle-ci pourrait induire des déplacements atomiques par des phénomènes de radiolyse, si ces derniers ont lieu dans de tels matériaux. En effet, la localisation, plus importante, de l'excitation électronique favorise la radiolyse[2] (paragraphe I.3.2.2).

Tableau V.10 Valeurs de T_m calculées à partir de l'équation (V.18) pour chaque atome de la matrice de référence lors d'irradiations par des électrons de 0,514 MeV

$E_{électron}$ (MeV)	T_m(O) (eV)	T_m(Al) (eV)	T_m(Ti) (eV)	T_m(Ba) (eV)
0,514 MeV	106	63	35	12

[2] Pour tester cet effet de densité d'excitation électronique, des irradiations par des ions lourds et/ou des lasers de puissance (excitation multi-photonique) sont utilisées.

Les irradiations externes ont été effectués à un **fort débit de dose** (26,3-75,2. 10^6 $Gy.h^{-1}$), en comparaison à celui du stockage du césium (10^5 $Gy.h^{-1}$ au début, 3. 10^3, 30, 0,3 au bout des 100, 300, 500 premières années, respectivement). Par conséquent, elles peuvent induire une accumulation exagérée des dégâts selon la cinétique d'auto-guérison des défauts de la hollandite (annihilation par diffusion...). Néanmoins, l'influence du débit de dose n'est pas prévisible car un fort débit de dose peut provoquer aussi un phénomène de recuit des défauts induits dans certains matériaux, notamment dans les apatites [9].

Enfin, la dose maximale atteinte lors de ces irradiations électroniques est estimée à 7,5. 10^9 Gy, correspondant approximativement à 30 ans de stockage lorsqu'une hollandite est chargée à 5% massiques d'oxyde de césium *(Figure V.32)*. Cette équivalence considère la dose produite par les particules β et les rayons γ lors de la décroissance des isotopes du césium à partir d'une base de données des isotopes JEF V2.2a datant d'août 1994. Cette dose est dite 'enveloppe' car il n'a pas été tenu compte du fait que les particules pouvaient sortir du matériau, étant donné que la géométrie du confinement n'a pas encore été décidée. La dose maximale reçue avec nos irradiations ne représente alors que 40% de celle du stockage. **Par conséquent, les effets observés avec nos irradiations sont uniquement une simulation des premières décennies du stockage**. Il est difficile d'extrapoler le comportement de la hollandite à une dose telle que 1,8 10^{10} Gy car les défauts induits par nos irradiations peuvent s'accumuler pour ensuite changer de nature ou saturer à partir d'une certaine dose. Une irradiation à une telle dose n'a pas pu être effectuée car elle requiert un temps de faisceau trop long par rapport à la disponibilité de l'accélérateur (environ 15 jours).

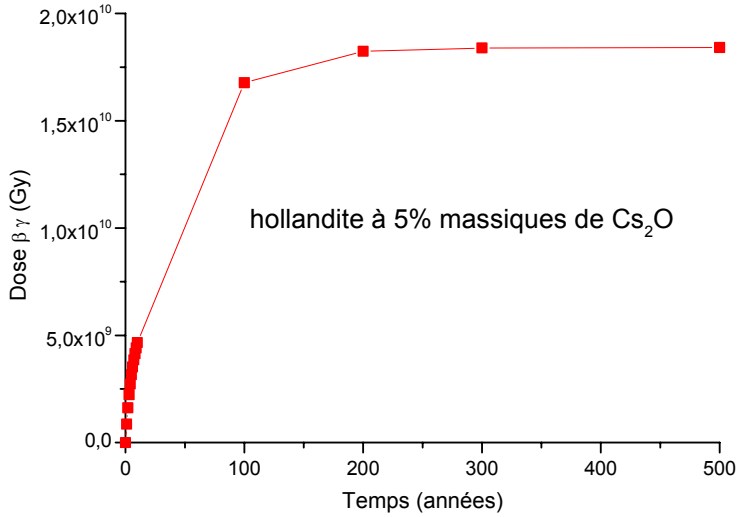


Figure V.32 : Dose accumulée par une hollandite contenant 5% massiques d'oxyde de césium (issu d'un combustible UOX2-45GWj.t^{-1} enrichi à 3,7% de ^{235}U) résultant de la décroissance β et γ des différents isotopes.

Un autre facteur qui n'est pas reproduit avec ces irradiations externes est celui de la **température élevée de la matrice lors du stockage**. Elle pourra atteindre 300°C au cœur du

colis lors des premières années en raison du fort pouvoir thermique du ^{137}Cs [55]. Cette forte température peut soit engendrer le recuit instantané des défauts induits et ainsi éviter l'accumulation des défauts ponctuels et réduire les effets d'irradiation, ou bien au contraire, promouvoir l'agrégation des défauts en favorisant leur diffusion, ce qui pourrait aggraver les dégâts. Une irradiation à haute température (300°C) aurait été l'idéal pour évaluer l'influence de la température mais elle n'a pas pu être effectuée pendant cette étude, elle constitue en soit une des perspectives de ce travail. Nous avons tout de même effectué des traitements thermiques à haute température des échantillons irradiés à température proche de l'ambiante pour connaître la stabilité thermique des défauts formés.

II.4.1.4. Les irradiations externes

Les irradiations externes ont toujours leurs limitations. En effet, elles ne simuleront jamais la **transmutation du césium en baryum**, notamment le changement de degré d'oxydation et de rayon ionique qui peut générer d'importantes contraintes dans le matériau, susceptibles d'affecter son comportement à long terme. De plus, lors de ces simulations, la majorité des électrons traversent le matériau : ils ne sont donc pas absorbés. Or, dans la réalité du stockage, **la majorité des particules β sera absorbée**, excepté celles émises au voisinage de la surface (à une distance inférieure à 560 µm) qui peuvent interagir avec l'environnement du colis. Par conséquent, en cours de stockage, une fraction plus importante des ions Ti^{4+} vont être réduits selon la réaction (V.33) [54].

$$Cs^{+} + Ti^{4+} \longrightarrow Ba^{2+} + Ti^{3+} \qquad \textbf{(V.33)}$$

Or le rayon ionique des ions Ti^{3+} (0,670 Å en coordinence 6) étant plus grand que celui des ions Ti^{4+} (0,605 Å) [4], une dilatation des canaux de la structure hollandite peut en résulter (paragraphe I du chapitre II). De plus, le cation baryum (1,42 Å en coordinence 8) étant plus petit que le césium (1,74 Å), une transformation de la structure quadratique à monoclinique pourra alors être observée (paragraphe I du chapitre II). Finalement, nos expériences d'irradiations électroniques ne rendent compte que des défauts produits par les particules β au cours de leur parcours (pas le début marqué par la transmutation du césium, ni la fin caractérisée par l'absorption des particules β).

III. CONCLUSIONS DU CHAPITRE V

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les différentes sources d'endommagement des matrices de stockage des déchets nucléaires en détaillant les différents processus d'interaction entre les particules chargée et la matière: collisions élastiques avec les noyaux, inélastiques avec les électrons ou les noyaux. Nous avons particulièrement insisté sur les effets induits par les particules β (c'est à dire les électrons), le césium radioactif étant émetteur β lors de sa désintégration. Lors de telles irradiations électroniques, les collisions inélastiques avec les électrons dominent les interactions. Un grand nombre de défauts électroniques résultant de l'excitation et de l'ionisation des matrices est généré mais aussi quelques défauts structuraux si des phénomènes de radiolyse interviennent dans ces matériaux. De plus, les collisions élastiques, bien qu'elles ne soient pas prépondérantes, sont susceptibles de produire des déplacements atomiques essentiellement primaires voire secondaires. Néanmoins, la désintégration β du césium radioactif a été peu étudiée dans la littérature en comparaison à la désintégration α des actinides qui constitue la principale source des transformations structurales au sein des matrices de stockage et notamment du Synroc. Notamment, seules des irradiations électroniques résultant d'un microscope électronique en transmission, censées simuler les particules β ont été effectuées sur la hollandite dans la littérature. C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressés à étudier la résistance de cette matrice, actuellement envisagée pour le confinement spécifique du césium, aux irradiations émises lors de sa désintégration. Or, les effets de la désintégration β du césium radioactif dans la hollandite résultent essentiellement de l'effet des particules β et de la transmutation du césium en baryum, l'énergie des noyaux de recul (2-4,6 eV) étant très faible et l'interaction principale des rayons γ (~0,6 MeV) étant de type Compton. Uniquement l'effet des particules β (voir γ) a été considéré au cours de notre étude, le laboratoire n'étant pas équipé de dispositifs de radioprotection permettant d'incorporer et d'étudier le césium radioactif dans la matrice. L'incorporation du césium radioactif n'a jamais été effectuée dans la hollandite à notre connaissance pour des raisons de coût mais aussi d'équipement des installations en actif alors qu'elle fut menée avec la pollucite, autre matrice envisagée pour le confinement spécifique du césium [56, 57]. L'effet des rayonnements β a été simulé par irradiations externes à l'aide d'électrons d'énergie comprise entre 1 et 2,5 MeV issus d'un accélérateur Van de Graaff. L'utilisation d'électrons de plus forte énergie conduit à surestimer l'effet des collisions élastiques et donc le nombre de déplacements atomiques induits par rapport aux conditions réelles. Cependant, le dépôt d'énergie étant alors plus faible, un moins grand nombre de défauts électroniques ou de défauts structuraux par radiolyse est induit. De plus, la dose absorbée maximale atteinte lors de ces irradiations électroniques équivaut seulement aux trente premières années du stockage. Par conséquent, ces irradiations ne simulent que le début de stockage. Au cours de ce chapitre, nous avons

tenté de prédire les défauts susceptibles de se créer lors de telles irradiations, que ce soit les défauts électroniques via la détermination de la structure de bande de la hollandite ou structuraux en étudiant les chocs ballistiques au sein de la hollandite. Nous avons notamment montré que tous les atomes constitutifs de la hollandite pouvaient être déplacés lors de nos irradiations électroniques, même le baryum. Néanmoins, le nombre de dpa reste relativement faible comparé à des irradiations par des ions et seules de légères modifications structurales de la hollandite sont attendues par ces irradiations électroniques externes. C'est pourquoi les techniques de caractérisation des effets d'irradiation sont essentiellement des spectroscopies locales même si les effets macroscopiques sont aussi étudiés. Ces études font l'objet du chapitre suivant.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

[1] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Anold, *Journal of Materials Research* **12** (8), 1946 (1997).

[2] R. C. Ewing, W. J. Weber, F. W. Clinard, *Progress in Nuclear Energy* **29** (2), 63 (1995).

[3] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, *Journal of Materials Research* **13** (6), 1434 (1998).

[4] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).

[5] E. Balanzat, S. Bouffard, *Solid State Phenomena* **30-31**, 7 (1993).

[6] W. Hayes, A. M. Stoneham, *Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids*, John Wiley and Sons, New York, pp.289-331 (1985).

[7] E. Sonder, W. A. Sibley, *Point Defects in Solids*, Plenium Press, New York -Londres, pp.201-290 (1972).

[8] L. Thomé, F. Gamdo, *Vacuum* **63**, 619 (2001).

[9] S. Soulet, *Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique*, de l'Université Paris XI Orsay (2000).

[10] J. F. Ziegler, *Journal of Applied Physics* **85**, 1249 (1999).

[11] V. t. Spijker, *Luminescence and scintillation of Ce^{3+} doped inorganic materials for gamma-ray detection*, Delft University of Tehchnology, (1999).

[12] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, (2000).

[13] J. C. Dran, *Solid State Phenomena* **30-31**, 367 (1993).

[14] R. C. Ewing, A. Meldrum, L. M. Wang, S. X. Wang, *Transformation-Processes-in Minerals* **39**, 320 (2000).

[15] S. X. Wang, L. M. Wang, R. C. Ewing, *Physical Review B* **63**, 024105 (2000).

[16] W. J. Weber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **166-167**, 98 (2000).

[17] F. W. Clinard, *American Ceramics Society Bulletin* **65**, 1181 (1986).

[18] G. R. Lumpkin, *Journal of Materials Research* **1** (4), 564 (1986).

[19] L. Veiller, *Journal of Nuclear Materials* **306**, 61 (2002).

[20] W. J. Weber, J. W. Wald, H. S. Matzke, *Journal of Nuclear Materials* **138**, 196 (1986).

[21] S. J. Zinkle, C. Kinoshita, *Journal of Nuclear Materials* **251**, 200 (1997).

[22] H. P. Weber, *Université d'Eté CEA Valrhô*, 194 (1997).

[23] C. H. de Novion, A. Barbu, *Solid State Phenomena* **30-31**, 277 (1993).

[24] S. E. Keeson, G. J. Ball, *Journal of the Australian Ceramic Society* **24** (1), 89 (1988).

[25] A. E. Ringwood, J. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm, *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier Science, pp.233-334 (1988).

[26] W. J. Weber, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **VIII**, 671 (1985).

[27] T. J. White, H. Mitamura, K. Hojou, S. Furuno, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **XVII**, 227 (1994).

[28] J. L. Woolfrey, K. D. Reeve, D. J. Cassidy, *Journal of Nuclear Materials* **108-109**, 739 (1982).

[29] K. D. Reeve, J. L. Woolfrey, *Journal of the Australian Ceramic Society* **16** (1), 10 (1980).

[30] C. J. Ball, J. L. Woolfrey, *Journal of Nuclear Materials* **118**, 159 (1983).

[31] S. E. Kesson, *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle* **4** (1), 53 (1983).

[32] T. J. Headley, G. W. Arnold, C. J. M. Northrup, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **V**, 379 (1982).

[33] F. G. Karioris, K. Appaji Gowda, L. Cartz, J. C. Labbe, *Journal of Nuclear Materials* **108-109**, 748 (1982).
[34] J. C. Barry, J. L. Hutchinson, R. L. Segall, *Journal of Materials Science* **18**, 1421 (1983).
[35] L. A. Bursill, D. J. Smith, *Journal of Solid State Chemistry* **69**, 343 (1987).
[36] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedings of the Royal Society of London* **A405**, 295 (1986).
[37] ESTAR, *http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html*.
[38] C. P. Pells, *Material Research Society Bulletin*, 22 (April 1997).
[39] E. C. Buck, *Radiation Effects and Defects in Solids* **133**, 141 (1995).
[40] K. L. Smith, R. Cooper, M. Colella, E. R. Vance, *Materials Research Symposium Proceeding* **663**, (2001).
[41] A. Perez, C. J. Mc Hargue, *Solid State Phenomena* **30-31**, 297 (1993).
[42] A. Dunlop, D. Lesueur, J. Dural, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **42**, 182 (1989).
[43] S. K. Khanna, G. Grüner, R. Orbach, H. U. Beyeler, *Physical Review Letters* **47** (4), 255 (1981).
[44] S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Solid State Ionics* **9-10**, 1305 (1983).
[45] J. M. Réau, J. Moali, P. Hagenmuller, *Journal of Physical Chemical Solids* **38** (12), 1395 (1977).
[46] H. P. Weber, H. Schulz, *Journal of Chemical Physics* **85** (1), 475 (1986).
[47] J. C. Dryden, A. D. Wadsley, *Transactions Faraday Society* **54**, 1574 (1958).
[48] J. Singer, H. E. Kautz, W. L. Fielder, J. S. Fordyce, *Fast Ion Transport in Solids*, 653 (1973).
[49] R. W. Cheary, J. C. Dryden, *Philosophycal Magazine B* **64** (6), 709 (1991).
[50] K. Iwauchi, Y. Ikeda, *Physica Status Solidi* **A** (130), 449 (1992).
[51] Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kudoh, T. Erata, S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **28-30**, 179 (1988).
[52] S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Solid State Ionics* **7**, 335 (1982).
[53] SRIM 2003, *http://www.srim.org*.
[54] L. A. Bursill, *Journal of Solid State Chemistry* **69**, 355 (1987).
[55] C. Bertrand, Rapport CEA, note technique NT SEP 99/804 (1999).
[56] W. J. Gray, *Nature* **296**, 547 (1982).
[57] N. J. Hess, F. J. Espinosa, S. D. Conradson, W. J. Weber, *Journal of Nuclear Materials* **281**, 22 (2000).

Chapitre VI: Caractérisations des effets d'irradiations électroniques sur des matériaux de type hollandite

I. Etude des modifications de quelques propriétés physico-chimiques et de la structure de la hollandite 247

I.1. La durabilité chimique 247

I.2. Modifications structurales 248

I.2.1. Modifications de la structure moyenne 248

I.2.2. Modifications de la structure locale 249

I.3. Modifications de l'environnement local des cations trivalents 251

I.3.1. La spectroscopie Mössbauer 251

I.3.2. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 256

II. Etude des défauts ponctuels par RPE 261

II.1. Caractérisation RPE du matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant irradiation 262

II.1.1. Signaux extrinsèques 262

II.1.2. Signaux intrinsèques 264

II.2. Défauts d'irradiation sur le matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ 267

II.2.1. Caractéristiques générales des signaux induits 267

II.2.2. Influence des conditions d'irradiation électronique 269

II.2.3. Influence de la nature des irradiations 275

II.2.4. Stabilité thermique des défauts 276

II.3. Identification des espèces paramagnétiques 283

II.3.1. Les centres à électrons de type Ti^{3+} 283

II.3.2. Les signaux de type centres à trou électronique 305

II.3.3. Bilan sur l'identification des espèces paramagnétiques 313

II.4. Mécanismes de création des défauts et de leur évolution thermique 314

II.5. Influence de la composition chimique de la hollandite sur les défauts ponctuels induits par irradiations électroniques 317

III. Discussions et Conclusions 318

IV. References bibliographiques 320

Chapitre VI: Caractérisations des effets d'irradiations électroniques sur des matériaux de type hollandite

Le but de ce chapitre est d'évaluer la résistance de la hollandite aux irradiations émises lors de la désintégration β du césium radioactif pendant de son stockage. Ces irradiations ont été simulées par des irradiations externes avec des électrons d'énergie comprise entre 1 et 2,5 MeV et pour des fluences de 3,4. 10^{17} à 1,4. 10^{19} cm^{-2}, reproduisant essentiellement les dégâts d'irradiations induits par les particules β du césium le long de leur parcours dans le matériau (paragraphe II.4. du chapitre V). Ces irradiations électroniques doivent engendrer essentiellement des excitations électroniques mais aussi quelques déplacements atomiques pouvant concerner l'ensemble des atomes constitutifs de la hollandite (paragraphe II.1.3. du chapitre V). Par conséquent, seules de faibles modifications structurales de la hollandite sont attendues. D'autre part, d'après notre calcul de structure de bande de la hollandite (chapitre V), les défauts électroniques induits doivent être à priori de deux types : des défauts à base de Ti^{3+} et des espèces oxygénées formant respectivement des niveaux au-dessous de la bande de conduction et au-dessus de la bande de valence. Nous allons caractériser les effets de ces irradiations tout d'abord à l'échelle macroscopique, que ce soit au niveau de la durabilité chimique ou de la structure moyenne de la hollandite, puis à l'échelle atomique. Notamment, nous mettrons l'accent sur la nature des défauts ponctuels paramagnétiques induits par irradiation ainsi que leur stabilité dans le temps et en température. L'impact de la création de défauts ponctuels sera ensuite discuté. Rappelons que les aspects importants de la résistance aux irradiations de la hollandite en tant que matrice de stockage sont d'une part, le maintien de sa capacité à retenir le césium (évaluée par sa durabilité chimique) et d'autre part la conservation de sa structure moyenne et locale.

Cette étude est menée principalement sur la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ car sa composition est relativement simple : un seul cation Ba dans les tunnels de la structure et une seule espèce trivalente Al^{3+} dans les sites octaédriques. Par ailleurs, elle ne contient pas initialement d'espèces paramagnétiques pouvant gêner l'étude par RPE, à la différence des hollandites ferrifères, par exemple. Néanmoins, certaines caractérisations sur des Al/Fe-hollandites ainsi que sur des (Ba,Cs)-hollandites seront également reportées, la composition de la hollandite actuellement retenue pour le stockage étant une (Ba,Cs)-Al/Fe-hollandite. Une étude de l'influence de la composition chimique de la

hollandite (nature des cations C et des cations A (Ba^{2+}/Cs^{+}) sur la résistance aux irradiations sera également exposée en Annexe VI.

I. ETUDE DES MODIFICATIONS DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET DE LA STRUCTURE DE LA HOLLANDITE

I.1. La durabilité chimique

Les mesures de durabilité chimique sont effectuées sur l'échantillon de référence du CEA synthétisée par voie alcoxyde de composition $Ba_1Cs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$ (échantillon A_2, paragraphe I du chapitre III) irradié par des électrons de 1,5 MeV à une fluence de 1,2. 10^{19} cm^{-2} et comparées avec les résultats d'un autre échantillon de référence non irradié. La résistance à la lixiviation de l'échantillon irradié est mesurée lors d'un test en mode soxhlet à 100°C, sous eau pure renouvelée en permanence (Annexe VII). Notons qu'en raison de la faible taille de l'échantillon irradié, les dimensions du dispositif de lixiviation ont été réduites par rapport aux conditions standards mises habituellement en oeuvre par le CEA Marcoule pour permettre une détection des relâchements élémentaires en solution, ce qui a eu pour conséquence de réduire la durée du test (éléments en solution suffisamment concentrés pour être détectés). Les conditions de test des échantillons natif (de plus grande taille) et irradié sont ainsi légèrement différentes (Tableau VI.1).

Tableau VI.1 : Conditions expérimentales et principaux résultats des tests de lixiviation de la hollandite de composition $Ba_1Cs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$ native ou irradiée.

	Echantillon natif	Echantillon irradié
Composition (% massique d'oxydes)	Ba=19,0; Cs=4,0 Fe=8,4; Al=9,0; Ti=59,4	Ba=19,4 ; Cs=5 Fe=8,3; Al=9,4; Ti=57,9
Durée du test (jours)	56	14
Volume initial / final du lixiviat (cm^3)	300 / 233,7	150 / 116,2
Surface de l'échantillon (cm^2)	10,02	0,86
Masse initiale / finale de l'échantillon (g)	2,2979 / 2,2974	0,0727 / 0,0727
Vitesse initiale d'altération ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	Ba=7,7. 10^{-4} ; Cs=1,3. 10^{-3} Fe=1,1. 10^{-2} ; Al ≈0; Ti=6,4. 10^{-6}	Ba=0; Cs=1. 10^{-2} Fe=6. 10^{-1} ; Al=7,9.10^{-1}, Ti ≈0

Comme le montre la Figure VI.1, l'évolution des pertes de masse normalisées (PMN, définies en Annexe VII) en fonction du temps de lixiviation pour les différents éléments de la hollandite est relativement similaire pour les échantillons natif et irradié. Cette évolution comprend deux régimes : un régime transitoire pendant lequel la concentration des éléments en solution augmente et un second stade caractérisé par une baisse graduelle du relâchement élémentaire en solution, ce qui traduit une diminution de la vitesse d'altération. Seules les valeurs absolues des PMN diffèrent, ce que nous n'interpréterons pas en raison des conditions différentes des tests. Notamment, bien que la PMN du césium de la hollandite irradiée soit plus faible que celle du césium de l'échantillon natif au début du test, les PMN deviennent similaires au bout de 7 jours. Par conséquent, nous considérerons que ces deux matériaux présentent globalement la même tenue à la lixiviation.

Les irradiations électroniques n'affectent donc pas la capacité de rétention du césium de la hollandite.

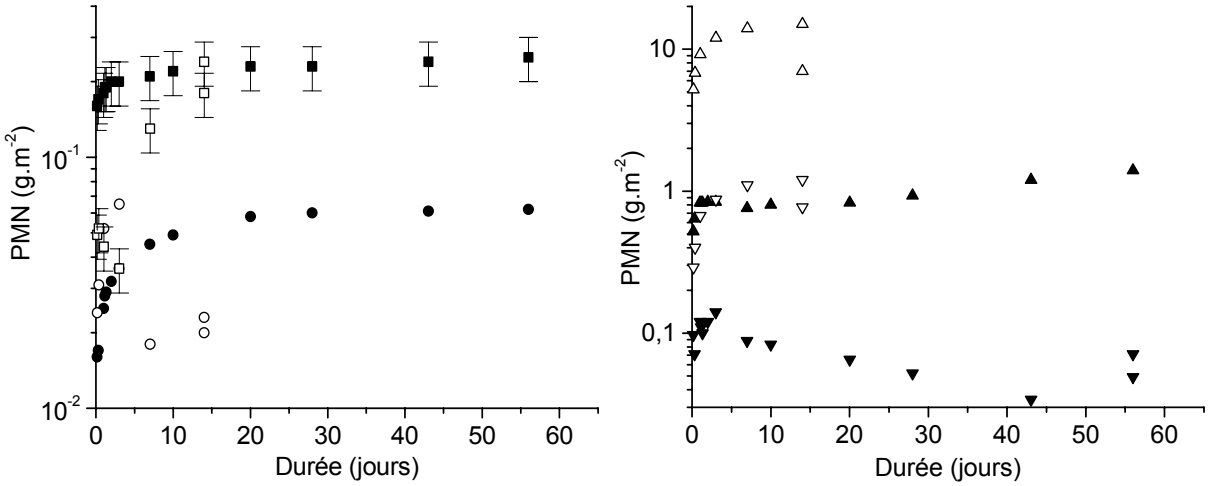


Figure VI.1 : Evolution de la perte de masse normalisée des éléments Cs (■), Ba (●), Fe (▲) et Al (▼) de la hollandite native (symboles pleins) et irradiée (symboles vides) en fonction de la durée du test. La PMN du titane n'est pas reportée car elle est trop faible pour être détectée dans le cas de l'échantillon irradié.

I.2. Modifications structurales

Les effets d'irradiations électroniques sur la structure de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, par spectrométrie micro-Raman et par microscopie électronique en transmission.

I.2.1. Modifications de la structure moyenne

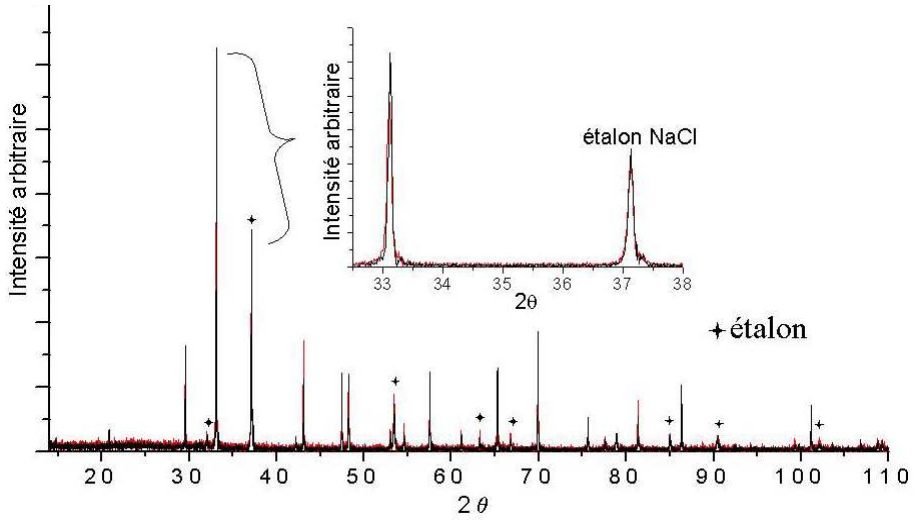


Figure VI.2 : Diagrammes de diffraction X de $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant (noir) et après irradiation électronique (rouge) E= 2,5 MeV et F= 1,2 10^{19} cm^{-2} (λ_{Co}, pas de mesure 0,01°). Un étalon NaCl est mélangé aux échantillons pour l'enregistrement des diagrammes afin de déterminer la correction en position à appliquer aux diagrammes de la hollandite pour déterminer ses paramètres de maille.

La comparaison des diagrammes de cet échantillons avant et après irradiation (Figure VI.2) montre principalement une augmentation de 1 à 45 % de la largeur des raies, sans suivre une logique particulière selon les indexations des raies. Ainsi, une augmentation du désordre est mise en évidence. Par ailleurs, les positions des raies sont sensiblement les mêmes, aux erreurs de mesure près, ce qui implique qu'aucune modification significative des paramètres de maille n'est induite par ces irradiations.

Ainsi, seule une augmentation du désordre est détectée par diffraction des rayons X.

I.2.2. Modifications de la structure locale

I.2.2.1. Etude par spectrométrie micro-Raman

Cette technique permet de caractériser la structure de nos matériaux avant et après irradiation, à une échelle de 20 μm^2 dans notre cas, car il a été nécessaire de défocaliser le faisceau du laser incident afin d'éviter des problèmes d'orientation des grains des céramiques (statistique sur un plus grand nombre de grains). Comme l'illustre la Figure VI.3, à titre d'exemple, aucune modification des spectres Raman de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ n'est induite par les irradiations électroniques.

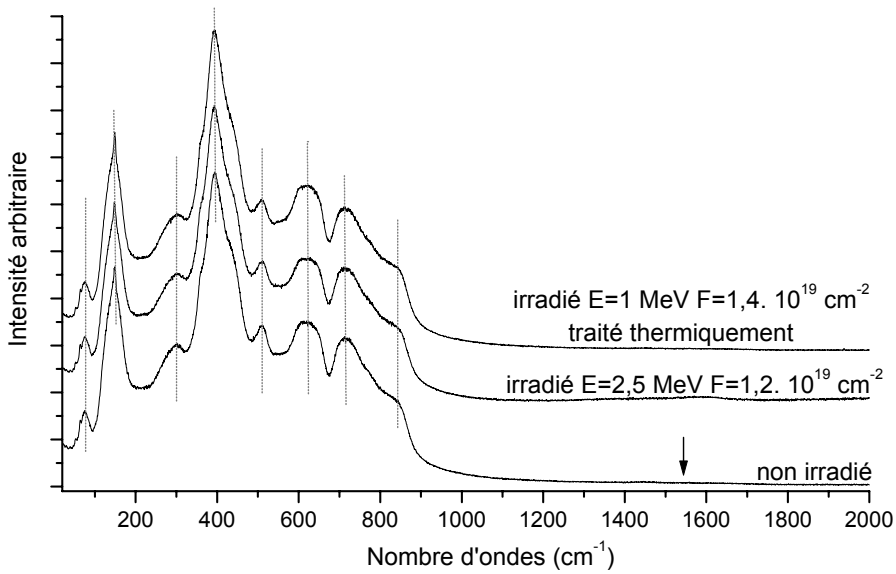


Figure VI.3 : Spectres Raman d'échantillons $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant et après irradiation (laser Argon λ=514,532 nm, P=1,3 mW, filtre ¼, défocalisation 9,5). L'échantillon traité thermiquement a subi des recuits de 15 minutes à 50, 94, 110, 130, 150, 300, 350, 450, 550, 600, 650, 750 et 800°C. La flèche indique la position attendue pour la bande de vibration de O_2 moléculaire.

Par ailleurs, le pic caractéristique de l'oxygène moléculaire, situé à 1550 cm^{-1} n'est pas observé sur les échantillons irradiés (ayant subi ou non un traitement thermique après l'irradiation) (Figure VI.3). Cela montre que la hollandite est un matériau plus résistant aux irradiations électroniques que la majorité des verres, pour lesquels un pic associé à O_2 est généralement mis en évidence pour des conditions similaires d'irradiation [1].

Ainsi, aucune modification structurale de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ n'est détectée par spectrométrie micro-Raman, quelque soit l'énergie ou la fluence des irradiations électroniques. Notons que cela est également le cas pour des échantillons de hollandite de composition différente ($Ba_xC_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$; x=1,16 ou 1,21 ; C=Al, Cr, Ga, Fe).

I.2.2.2. Etude par microscopie électronique en transmission et par diffraction électronique

Les clichés de diffraction électronique de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ irradiée par des électrons de 1,5 MeV à une fluence de 5,8. 10^{18} cm^{-2}, montrent une diffusion bien moins importante que ceux de l'échantillon non irradié pour les mêmes plans cristallographiques (Figure VI.4). Cette diminution de la diffusion est observée sur plusieurs plans de diffraction, en particulier au niveau des traînées de diffusion mais aussi au niveau de l'intensité des spots satellites. Elle semble indiquer un désordre plus important dans les tunnels après irradiation. L'image haute résolution (HR) et le cliché de diffraction calculé de l'échantillon irradié confirme cette tendance (Figure VI.5). En effet, l'image HR ne montre pas de petits domaines ordonnés comme ceux observés avant irradiation et la diffraction électronique ne présente pas de diffusion (Figure IV.16).

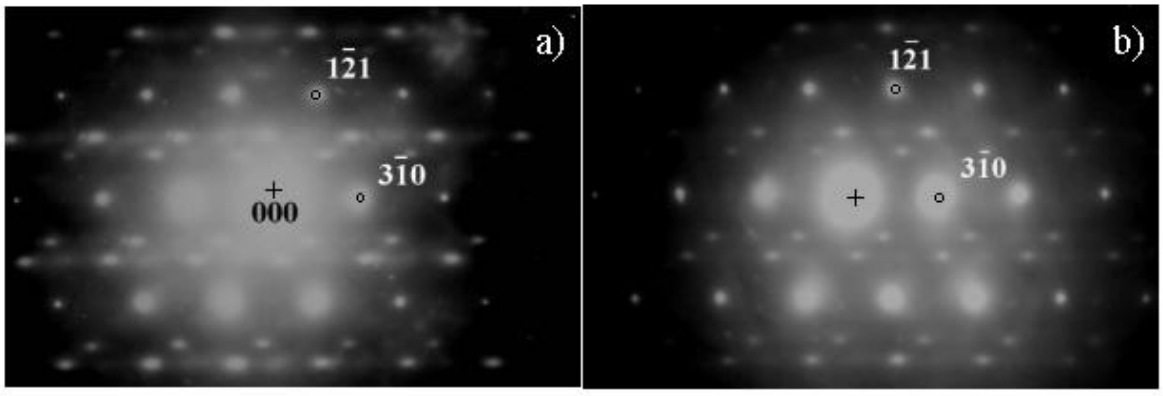


Figure VI.4 : Diagrammes de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone [135] de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant (a) et après irradiation électronique (b) à E=1,5 MeV et F=5,8 10^{18} cm^{-2}.

Par conséquent, les irradiations électroniques d'énergie 1,5 MeV engendrent une diminution de l'ordonnancement dans les tunnels, caractérisé comme étant intermédiaire entre 1D et 3D avant irradiation. Or, cette augmentation du désordre ne semble pas résulter uniquement de défauts relatifs aux atomes Ti, Al, O du squelette, contrôlant essentiellement les corrélations entre les tunnels (dimension 3D, paragraphe I.2.2.3 du chapitre II) car celles-ci sont déjà de faible portée dans le matériau avant irradiation (paragraphe I.2. du chapitre IV). De plus, dans ce cas, il subsisterait alors d'importantes traînées diffuses caractérisant l'ordre unidimensionnel (1D). Or il semble d'après les diagrammes de diffraction électronique que ces traînées soient les plus affectées par l'irradiation, ce qui suggère que l'ordre 1D, à

l'intérieur des tunnels, est particulièrement modifié. L'augmentation du désordre semble donc résulter de déplacements des atomes de baryum, au moins partiellement. Par conséquent, bien que les ions baryum soient lourds, les irradiations électroniques de 1,5 MeV semblent les déplacer (chocs élastiques), ce qui est en accord avec l'évolution simulée de leur section efficace en fonction de l'énergie des électrons, pour une énergie de déplacement des atomes Ba inférieure à 50 eV. (Figure V.29).

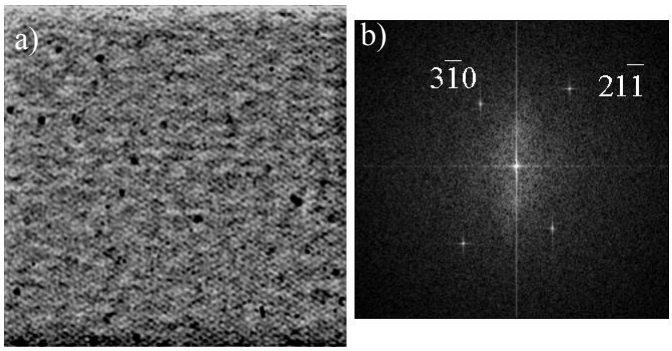


Figure VI.5 : (a) Image haute résolution HR et (b) diagramme de diffraction calculé par transformée de Fourier de l'image HR, du plan d'axe de zone [135] de la hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ irradiée à E=1,5 MeV et F=5,8 10^{18} cm^{-2}.

Ainsi, la microscopie électronique de la hollandite, avant et après irradiation électronique à 1,5 MeV, nous révèle une augmentation du désordre dans les tunnels, résultant vraisemblablement de déplacements atomiques des atomes de baryum.

Par conséquent, ces différentes études montrent que les irradiations électroniques (1,5 et 2,5 MeV) n'induisent pas de modification notable de la durabilité chimique de la hollandite ni de sa structure moyenne. Seule une augmentation du désordre est mise en évidence, résultant vraisemblablement de déplacements d'ions baryum, tout du moins en partie.

I.3. Modifications de l'environnement local des cations trivalents

Les modifications de l'environnement local des cations trivalents C, induites par les irradiations électroniques, sont suivies par spectroscopies Mössbauer et RMN, selon la nature des cations C. Les caractérisations des échantillons de hollandite avant irradiation à l'aide de ces techniques ont été présentées dans le chapitre IV.

I.3.1. La spectroscopie Mössbauer

Par cette spectroscopie, nous pouvons étudier les modifications de l'environnement local des ions Fe^{3+} des (Al/Fe)-hollandites ou Fe-hollandites de composition indiquée dans le Tableau VI.2, induites par des irradiations électroniques. L'étude a été effectuée sur des

échantillons irradiés par des électrons d'énergie 1,5 MeV à une fluence F de 5,8 10^{18} cm^{-2}. Les caractéristiques et les simulations des spectres Mössbauer des échantillons avant irradiation ont été présentées et discutées précédemment, dans le paragraphe I.4.2 du chapitre IV. Ainsi, deux environnements locaux des ions Fe^{3+} (appelés sites 1 et 2) dans la hollandite ont été détectés avant irradiation, résultant très vraisemblablement de différents arrangements des cations Ba^{2+} et Cs^{+} dans les tunnels à leur proximité. Par ailleurs, un troisième site des ions Fe^{3+} a été observé à des déplacements isomériques relativement faibles (0,4 mm/s), pour la composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ mais a été attribué à la présence d'une fraction des ions Fe^{3+} dans la phase parasite Fe_2TiO_5, mise en évidence dans ces céramiques.

I.3.1.1. Modifications induites par irradiation

Nous allons tout d'abord détailler les diverses modifications induites par les irradiations, selon la composition des matériaux, pour pouvoir en extraire des tendances.

Pour simuler le spectre Mössbauer de l'échantillon [1]IA irradié de composition $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Tableau VI.2) ne montrant apparemment qu'un simple doublet quadripolaire (de largeur importante), 3 composantes différentes sont cependant nécessaires (Figure VI.6 b). D'après leurs paramètres (Tableau VI.2), les deux premières composantes (sites 1 et 2) correspondent à celles observées avant irradiation (Figure VI.6a, Tableau IV.14). Néanmoins, elles présentent des proportions relatives différentes. En effet, l'intensité du site 1 est alors relativement plus importante dans le composé irradié (77% au lieu de 63%). Par ailleurs, sa séparation quadripolaire SQ (0,76 mm/s) est plus faible que celle observée pour le composé non irradié (0,88 mm/s), ce site est donc devenu plus symétrique après irradiation (Tableau VI.2).

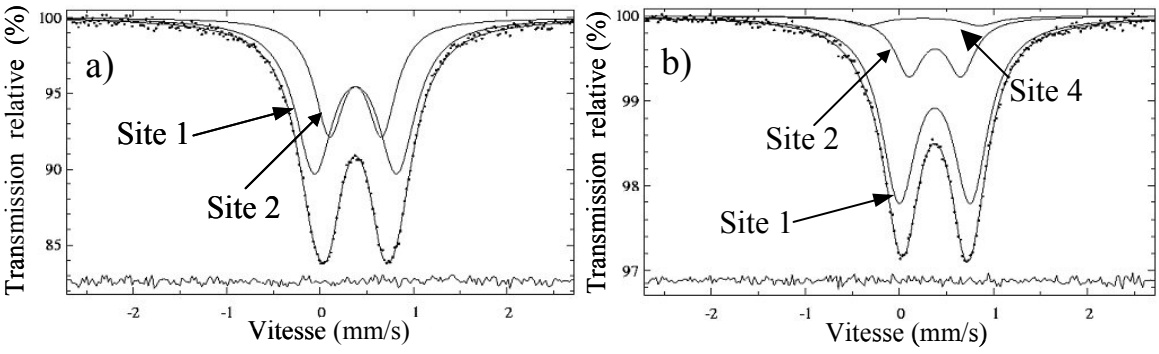


Figure VI.6 : Spectres Mössbauer (300K) de la hollandite $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (échantillon A) avant irradiation (a) et après irradiation électronique (échantillon IA) E=1,5 MeV et F=5,8 10^{18} cm^{-2} (b). Les simulations des spectres expérimentaux sont indiquées en traits pleins et le spectre différence est représenté en dessus des spectres.

[1] Cette notation est appliquée à l'ensemble des échantillons : la lettre I indique que l'échantillon a été irradié et la seconde lettre A, B... se réfère à sa composition.

La troisième composante, caractérisée par un déplacement isomérique plus faible (0,36 mm/s au lieu de 0,49 mm/s) et une séparation quadripolaire (1,21 mm/s) plus forte que les deux autres, constitue un nouveau site appelé 4 (Figure VI.6b). Elle est générée en faible quantité (4% en relatif après irradiation).

Tableau VI.2 : Principales caractéristiques des spectres Mössbauer du ^{57}Fe (après simulation) des différentes hollandites étudiées avant et après irradiation: déplacement isomérique (D.I.), demi-largeur à mi-hauteur des raies lorentziennes (Γ), séparation quadrupolaire (SQ), exprimés tous les 3 en mm/s et proportion relative (%). Les DI sont donnés par rapport au fer métallique et sont corrigés du déplacement de la source. Sont aussi indiqués les paramètres de l'échantillon D irradié et recuit thermiquement à 300°C pendant 6 jours (RID).

	Compositions nominales	Site 1				Site 2				Site supplémentaire			
		DI	Γ	SQ	%	DI	Γ	SQ	%	DI	Γ	SQ	%
A	$Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,493	0,25	0,884	63	0,494	0,19	0,56	37	-	-	-	-
IA		0,49	0,23	0,76	77	0,492	0,12	0,55	19	0,36	0,23	1,21	4
B	$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,509	0,23	0,843	48	0,499	0,20	0,611	41	0,400	0,27	0,98	11
IB		0,499	0,20	0,765	72	0,493	0,16	0,513	18	0,438	0,20	1,147	10
C	[2]$Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	0,470	0,18	0,83	46	0,470	0,18	0,56	51	0,410	0,10	1,45	3
IC		0,47	0,19	0,85	31	0,47	0,19	0,59	57	0,43	0,38	1,36	12
D	$Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$	0,440	0,27	0,94	60	0,440	0,22	0,54	40	-	-	-	-
ID		0,454	0,28	1,05	37	0,454	0,26	0,62	63	-	-	-	-
RID		0,45	0,28	0,90	66	0,45	0,22	0,54	34				
E	$Ba_1Cs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$	0,440	0,25	0,85	57	0,460	0,19	0,59	43	-	-	-	-
IE		0,44	0,23	1,05	26	0,44	0,22	0,62	74	-	-	-	-

Pour reproduire les spectres Mössbauer associés aux échantillons irradiés IB et IC de composition nominale $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Tableau VI.2), trois composantes sont nécessaires. Les deux premières composantes correspondent aux sites 1 et 2 observables avant irradiation. L'attribution de la troisième composante (appelé site supplémentaire dans le Tableau VI.2) est plus délicate. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, ces échantillons possèdent déjà avant irradiation un site 3 attribué à des ions Fe^{3+} présents dans une phase parasite Fe_2TiO_5 possédant des caractéristiques relativement similaires à ce site supplémentaire. Néanmoins, un site de même nature que le site 4 observé pour l'échantillon irradié IA, peut aussi correspondre, d'après ses paramètres (Tableau VI.2), à la troisième composante observée pour les échantillons IB et IC. De plus, l'augmentation de la proportion relative de la troisième composante induite par irradiation pour l'échantillon IC suggère la création d'un nouveau site. Par conséquent, cette troisième composante regroupe probablement les sites 3 et 4, vus précédemment. Pour ce composé, une simulation à l'aide de 4 composantes n'a pas pu être effectuée, étant donné la faible proportion relative de ce site supplémentaire. D'autre part, les modifications induites par les irradiations sont tout à fait différentes pour ces deux composés B et C qui possèdent la même composition nominale mais pas la même composition réelle en raison de la différence des proportions relatives des phases

[2] Synthèse (échantillon C) résultant d'un broyage par billes d'attrition en zircone yttriée au lieu de vitrocéramiques de zircone (échantillon B).

parasites (Tableau II de l'annexe III). En effet, après irradiation, pour l'échantillon B, une augmenation de la proportion relative du site 1 accompagnée d'une diminution de celle du site 2 est observée, alors que la proportion relative de la troisième composante reste constante. Or, pour l'échantillon C, la contribution du site 1 diminue et celles du site 2 et de la troisième composante augmentent. Les évolutions des séparations quadripolaires relatives à chaque site diffèrent aussi entre ces deux échantillons. Ainsi, il paraît relativement difficile d'interpréter ces modifications induites par les irradiations, la phase parasite intervenant dans les évolutions de ces trois sites.

Concernant les spectres Mössbauer des échantillons irradiés ID et IE correspondant aux compositions $Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$, deux composantes correspondant aux sites 1 et 2 suffisent pour les simuler (Figure VI.7). L'irradiation provoque une augmentation de la proportion relative du site 2. De plus, après irradiation, ces deux sites possèdent des valeurs de séparation quadripolaire plus élevées, révélant une augmentation de la dissymétrie de ces deux sites (Tableau VI.2).

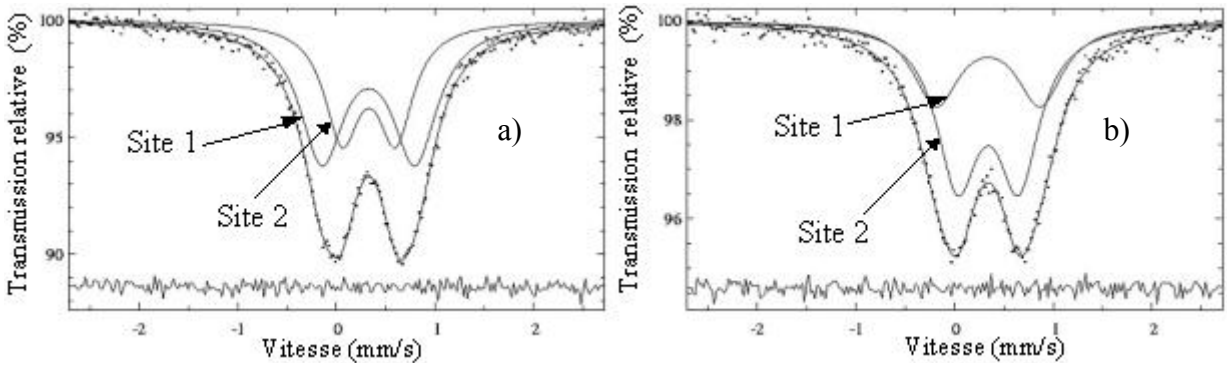


Figure VI.7 : Spectres Mössbauer (300K) de la hollandite de composition $Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$ avant irradiation (a) et après irradiation (b) électronique de 1,5 MeV à 5,8 10^{18} cm^{-2}.

En résumé, concernant l'ensemble de nos échantillons, les modifications de l'environnement local autour des ions Fe^{3+} induites par les irradiations électroniques, peuvent être ainsi regroupées en deux catégories selon la composition des matériaux, en faisant abstraction des évolutions observées pour les échantillons B et C, difficilement interprétables en raison de la présence d'une phase parasite riche en fer:

- *Les modifications de type 1*, caractérisées par une augmentation de la proportion relative du site 1 et par l'apparition d'un nouveau site (site 4), observées pour la hollandite $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.
- *Les modifications de type 2*, constituées, au contraire, d'une diminution de la proportion relative du site 1 sans formation d'autre site supplémentaire, détectées sur les Ba- ou (Ba,Cs)-Al/Fe-hollandites.

I.3.1.2. Interprétations des effets des irradiations

Tout d'abord, ces irradiations électroniques n'induisent pas de réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} (DI des signaux des ions Fe $^{2+}$ haut spin compris entre 0,86 et 1,6 mm/s [2]), dans la limite de la sensibilité de cette spectroscopie (5% atomique du fer).

Concernant les modifications de type 1 observées pour la composition $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, le faible déplacement isomérique DI et la forte séparation quadrupolaire SQ du site 4 par rapport aux sites 1 et 2 sont typiques d'ions Fe^{3+} en coordinence 5, correspondant à des ions Fe^{3+} localisés dans les sites initialement octaédriques mais possédant une lacune d'oxygène dans leur proche environnement après irradiation [3]. **Par conséquent, ces irradiations électroniques induisent des déplacements d'oxygène autour des ions Fe^{3+}.** La diminution de la proportion relative du site 2 pourrait résulter, en partie, du fait que les lacunes d'oxygène puissent être préférentiellement localisées à proximité des ions Fe^{3+} initialement situés sur ce type de site. Or, à une lacune d'oxygène correspond un excès local de charge positive, pouvant être compensé par une lacune de baryum dans les tunnels. Par conséquent, on pourrait penser que les lacunes d'oxygène sont préférentiellement localisées à proximité d'ions Fe^{3+} initialement dans des sites octaédriques dont l'environnement est plutôt pauvre en baryum, tel que le site 1 d'après notre étude dans le chapitre IV. Cela est en désaccord avec la diminution de la proportion relative du site 2. Par conséquent, la création de ce nouveau site 4 à coordinence 5 ne peut pas expliquer l'évolution de la proportion relative des deux sites 1 et 2. De plus, une éventuelle réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} en dessous de la sensibilité de cette technique ne peut pas non plus rendre compte totalement de cette évolution des proportions (trop importante variation). Par conséquent, étant donné que les sites 1 et 2 résultent avant irradiation de deux environnements locaux des ions Fe^{3+} différant par l'arrangement des ions Ba^{2+} voisins, cette évolution après irradiation implique une réorganisation des cations Ba^{2+} dans les tunnels. Cette dernière peut résulter de déplacements directs des ions Ba^{2+} sous l'effet des irradiations, ou bien d'une réorganisation des cations Ba^{2+} induite indirectement suite à la formation de lacunes d'oxygène ou d'autres défauts non mis en évidence par cette spectroscopie.

Concernant les modifications de type 2, seule une diminution de la proportion relative du site 1 par rapport au site 2 est détectée. L'absence de nouveau site (tel que le site 4) montre qu'aucune lacune d'oxygène n'est créée à proximité des ions Fe^{3+}. Cela suggère que si des lacunes d'oxygène se forment, elles sont préférentiellement localisées autour des ions Al^{3+} ou que les irradiations n'engendrent pas de déplacements d'oxygène pour les échantillons D et E. Cette dernière hypothèse paraît peu probable, étant donné que la formation de lacunes d'oxygènes a été mise en évidence lors de notre étude de la Ba-Fe-hollandite par spectroscopie Mössbauer et des Ba-Al hollandites par RMN (comme nous le verrons par la suite). Par conséquent, cette étude des compositions $Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$, montre vraisemblablement que **les lacunes d'oxygène se forment préférentiellement autour des ions Al^{3+} plutôt qu'au voisinage des ions Fe^{3+}.**

L'évolution des proportions des sites 1 et 2 révèle également un changement de l'arrangement des cations Ba^{2+} autour des ions Fe^{3+}, mais opposé à celui engendré dans la hollandite de composition $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. La différence d'évolution des proportions relatives des sites 1 et 2 semble due à la substitution partielle des ions Fe^{3+} par les ions Al^{3+} mais n'est pas actuellement comprise.

La stabilité thermique des modifications de l'environnement local des ions Fe^{3+} produites par irradiation a été étudiée, dans le cas particulier de l'échantillon ID de composition $Ba_{1,28}Fe_{0,92}Al_{1,64}Ti_{5,44}O_{16}$. Cet échantillon a été recuit pendant 6 jours à 300°C, température maximale atteinte par la hollandite qui serait chargée à 5% massique de Cs_2O (issus des déchets nucléaires) au cœur du colis de géométrie particulière (42 cm de diamètre) lors des premières années de stockage. Les caractéristiques de son spectre Mössbauer indiquées dans le Tableau VI.2 (RID), révèlent que les modifications induites par les irradiations, sont, en grande partie, annihilées. Néanmoins, les valeurs de séparation quadrupolaire, déplacement isomérique et des proportions relatives des sites 1 et 2 ne sont pas complètement identiques à celles de l'échantillon avant irradiation et ne sont, d'ailleurs, pas intermédiaires de celles du matériau avant irradiation et après irradiation. Cela montre que le matériau n'est pas restauré par ce traitement thermique et qu'il a vraisemblablement évolué. En effet, si les caractéristiques de l'échantillon irradié et traité thermiquement étaient intermédiaires, cela aurait indiqué que le traitement thermique n'était pas suffisant pour rétablir l'état initial mais ce n'est pas le cas ici.

Par conséquent, la spectroscopie Mössbauer révèle que les irradiations électroniques de 1,5 MeV (fluence de 5,8 10^{18} cm^{-2}) créent les lacunes d'oxygène, de préférence à proximité des ions Al^{3+} plutôt qu'au voisinage des ions Fe^{3+}. De plus, elles modifient l'arrangement des cations Ba^{2+} et/ou Cs^{+} au sein des tunnels, par déplacement direct des cations Ba^{2+} ou indirectement suite à la création de défauts dans le squelette de la hollandite. Enfin, elles n'induisent pas de réduction importante des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+}. Par ailleurs, les modifications induites sur les Fe-hollandites et les Fe/Al-hollandites sont relativement différentes, suggérant une différence de comportement sous irradiation électronique de ces matériaux, actuellement non comprise.

I.3.2. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Etant donné les faibles modifications structurales attendues, les échantillons irradiés ont été caractérisés uniquement par RMN MAS de ^{27}Al et ^{17}O, ces deux noyaux possédant une grande sensibilité pour la RMN (Tableau IV.10). Deux compositions ont été étudiées, $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ enrichie ou non en ^{17}O et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$. La première composition correspond au matériau que nous avons le plus étudié en terme d'irradiations et la seconde contient du césium sans espèce paramagnétique. La caractérisation RMN de ces deux compositions, avant irradiation, est reportée dans le paragraphe I.3.1. du chapitre IV.

Trois environnements locaux des ions Al^{3+} (sites A, B et C) ont été mis en évidence, différant par l'arrangement des cations baryum les plus proches.

I.3.2.1. La hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$

Les spectres RMN MAS de ^{27}Al de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant et après irradiation électronique d'énergie 1 ou 1,5 MeV (Figure VI.8a) ne présentent pas de différence notable en terme de déplacement chimique ou d'élargissement du signal, tout comme les projections dans les dimensions MAS et isotrope des spectres 2D (Figure VI.9).

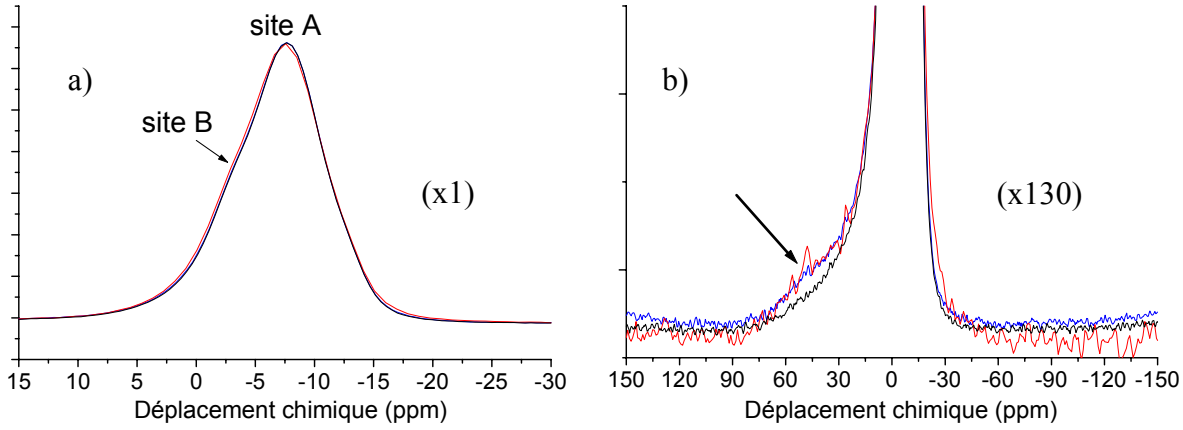


Figure VI.8: Spectres RMN MAS ^{27}Al de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant (noir) et après irradiation (bleu: irradiée 1 MeV F=8,7 10^{18} cm^{-2} ; rouge: irradiée 1,5 MeV F=5,8 10^{18} cm^{-2}) ; (B_0=11,74 T, ν_R = 31500 Hz).

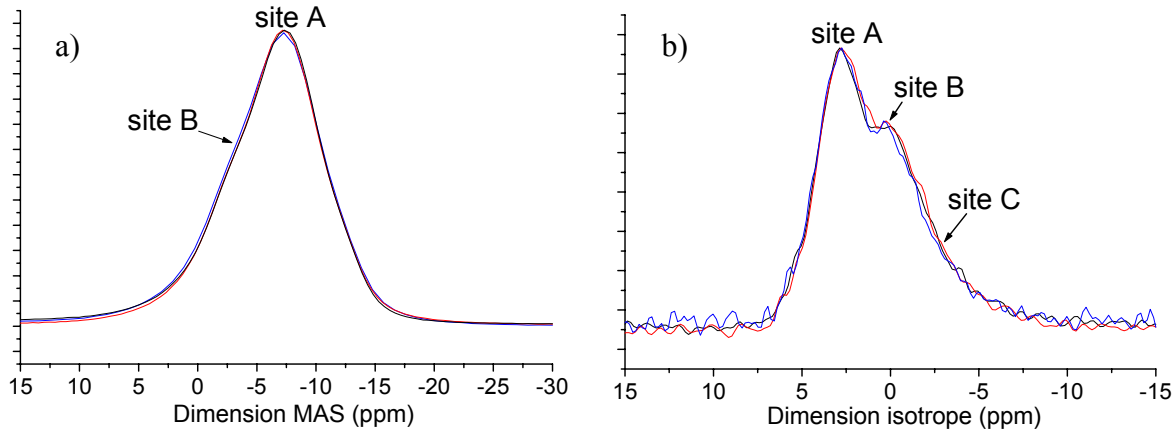


Figure VI.9 : Projections dans la dimension MAS (a) et isotrope (b) du spectre 3Q-MAS des hollandites $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, avant (noir) et après irradiation (bleu : irradiée 1 MeV F=8,7 10^{18} cm^{-2} ; rouge : irradiée 1,5 MeV F=5,8 10^{18} cm^{-2}), (B_0=11,75 T, ν_R = 31500 Hz). L'intensité des spectres a été ramenée à la même échelle.

Par ailleurs, les simulations des spectres 3Q-MAS de la hollandite (non représentées) avant et après irradiation (Tableau VI.3) indiquent également que la distorsion des différents sites est inchangée ainsi que leur proportion relative, étant donné que l'incertitude de la quantification est de quelques %.

Tableau VI.3 : Caractéristiques des différents sites composant le signal Al des hollandites $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant et après irradiation : δ_{iso} est exprimé en ppm, P_Q et C_Q en MHz et la proportion relative en %. Les valeurs σ indiquées entre parenthèses sont représentatifs de la demi-largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées. Les échantillons NI, I1, I15 correspondant aux hollandites avant irradiation, irradié E=1 MeV F=8,7 10^{18} cm^{-2} et E=1,5 MeV F=5,8 10^{18} cm^{-2}, respectivement.

matériau	Site A				Site B				Site C			
	δ_{iso} (σ)	P_Q	C_q (σ)	%	δ_{iso} (σ)	P_Q	C_q (σ)	%	δ_{iso} (σ)	P_Q	C_q (σ)	%
NI	-6,8 (2,2)	2,20	2,0 (0,4)	37	-2,2 (2,8)	2,9	2,7 (0,4)	33	0,1 (4,2)	4,2	3,8 (0,5)	30
I1	-6,5 (2,2)	2,2	2,0 (0,5)	39	-2,0 (2,7)	2,9	2,7 (0,4)	32	0,4 (4)	4,1	3,7 (0,5)	28
I15	-6,5 (2)	2,1	1,9 (0,5)	33	-1,4 (2)	2,9	2,6 (0,5)	33	0 (3)	3,7	3,4 (0,5)	33

Par conséquent, aucune modification de l'arrangement des cations Ba^{2+} autour des ions Al^{3+} n'est observée. Cela montre que la RMN ne possède pas une assez grande sensibilité pour détecter ces effets, des déplacements de baryum étant mis en évidence par diffraction électronique et par microscopie électronique en transmission sur ces matériaux.

De plus, l'absence d'élargissement du signal suggère que la concentration en espèces paramagnétiques créées par les irradiations électroniques (telles que des ions Ti^{3+}, comme cela est attendu) est très faible, tout du moins inférieur à 1 ‰ des cations C, comme l'illustre la Figure VI.10. En effet, l'augmentation de la concentration en espèces paramagnétiques (ions Cr^{3+} dans la Figure VI.10) provoquent un élargissement du signal RMN dès qu'elle représente 1‰ des ions octaédriques de la hollandite.

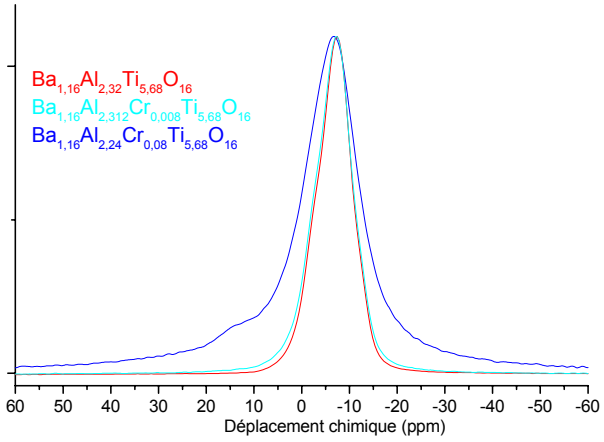


Figure VI.10 : Evolution des spectres RMN MAS de ^{27}Al selon le taux de dopage en ions Cr^{3+} paramagnétiques dans le site du titane dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (B_0=11,74 T, ν_R=12500 Hz).

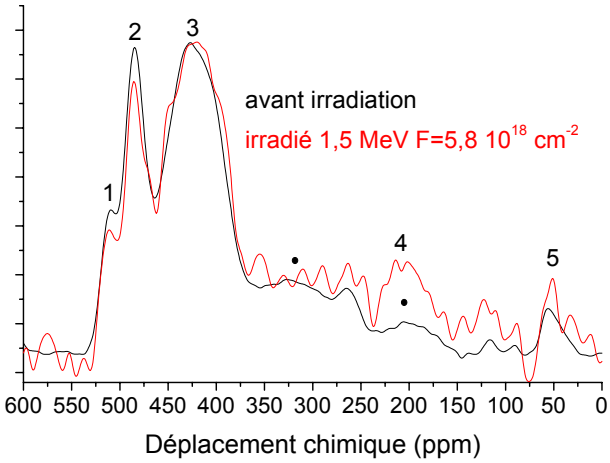


Figure VI.11 : Spectres ^{17}O RMN MAS de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ enrichie en ^{17}O avant et après irradiation (B_0= 11,75 T, ν_R= 15000 Hz). (•) bandes de rotation. La référence de déplacement chimique est $^{17}OH_2$.

Par contre, un faible épaulement au signal RMN, indiqué par une flèche dans la Figure VI.8b, est induit par les irradiations électroniques. Ce nouveau signal est situé autour de +45 ppm, correspondant à la gamme des déplacements chimiques de l'aluminium en coordinence V et IV. L'étude des spectres RMN MAS de ^{27}Al des échantillons irradiés en fonction de différents temps de répétition (0,25 et 32 s) montre une évolution de cette raie semblable à

celle des signaux des sites A, B et C. Cela montre que ce signal possède des temps de relaxation similaires aux autres et suggère donc qu'il est dû à des ions Al^{3+} dans la structure hollandite et non dans une phase parasite. Il représente environ 5% de la totalité des ions Al^{3+} pour l'échantillon irradié 1 MeV. **Ainsi, le faible effet mis en évidence dans la Figure VI.8b indique que les irradiations électroniques engendrent la formation d'ions Al^{3+} en coordinence réduite (5) résultant de la formation de lacunes d'oxygène.**

Pour confirmer ces modifications détectées par RMN de ^{27}Al, nous avons également caractérisé les effets des irradiations électroniques par RMN MAS de ^{17}O sur une hollandite de même composition mais enrichie en ^{17}O (paragraphe I.4. du chapitre IV). Les spectres RMN MAS de ^{17}O avant et après irradiation sont représentés par la Figure VI.11. Ils révèlent une diminution de la proportion relative des signaux 1 et 2 par rapport à la raie 3. **Par conséquent, ces résultats tendent aussi à montrer que les irradiations électroniques affectent les ions oxygène.**

I.3.2.2. La hollandite de composition $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$

Les spectres RMN MAS de ^{27}Al de cette hollandite avant et après irradiation (Figure VI.12a) mettent en évidence une légère différence de forme du signal sans engendrer de déplacement chimique notable. En observant à fort grossissement la base du signal principal (Figure VI.12b), un signal '2' est observé autour de +50 ppm, correspondant à des ions Al^{3+} en coordinence réduite 5 à 4 dans la phase hollandite. Il représente 2% de la totalité des ions Al^{3+}.

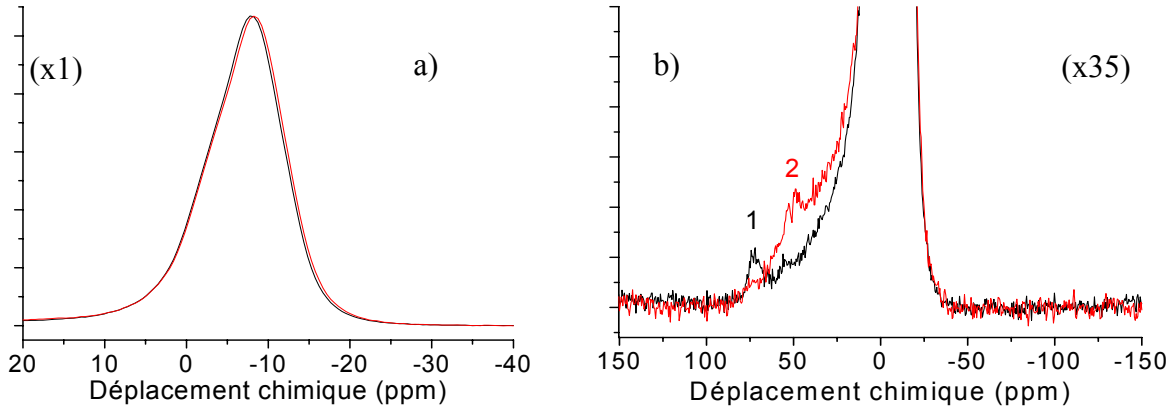


Figure VI.12 : Spectres RMN MAS de ^{27}Al de la hollandite $Ba_1Cs_{0,28}(Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72})O_{16}$ avant et après irradiation (B_0=11,74 T, ν_R=31500 Hz). Le signal '1' détecté pour la hollandite avant irradiation autour de +73 ppm (coordinence 4) , de très faible intensité, résulte probablement d'une phase parasite du type $Cs(Al,Ga)(Si,Ti)O_4$ (ions Al^{3+} sont en coordinence IV [4]) dont la présence est un peu aléatoire selon la partie de l'échantillon considéré.

Par conséquent, cette étude RMN montre principalement que les irradiations électroniques induisent la formation de lacunes d'oxygènes autour des ions Al^{3+}, en accord avec les conclusions obtenues par spectroscopie Mössbauer.

Par ailleurs, une étude par spectroscopie optique a également été menée sur des hollandites irradiées $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ dopées ou non en ions Cr^{3+} (1‰). Mais nous n'avons pas observé de réelles modifications des spectres de réflexion diffuse ou de fluorescence par rapport aux échantillons non irradiés, suggérant que ces techniques ne possèdent pas une assez grande sensibilité pour observer les effets d'irradiations électroniques sur la hollandite.

Ces études ont montré que la hollandite conserve son excellente durabilité chimique et sa structure moyenne reste pratiquement intacte malgré des irradiations électroniques à forte énergie et fluence. Seule une augmentation du désordre a été observée au sein de la structure (au niveau de la structure moyenne et de l'ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels).

A une échelle plus locale, ces irradiations électroniques modifient les environnements locaux des cations (Al ou Fe) du squelette de la hollandite par des réarrangements des cations Ba^{2+} voisins et/ou par la formation de lacunes d'oxygène. Ces modifications suggèrent que les irradiations induisent très probablement des déplacements de baryum et d'oxygène.

Par ailleurs, ces lacunes semblent se localiser de préférence autour des ions Al^{3+} plutôt qu'autour des ions Fe^{3+}. Par la suite, nous allons étudier les ions titane du squelette mais aussi d'autres défauts ponctuels par résonance paramagnétique électronique (RPE).

II. ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS PAR RPE

La RPE est une technique présentant à la fois une grande sensibilité et une bonne résolution, par comparaison avec les spectroscopies optique (très sensibles mais peu résolutives), Mössbauer (très résolutive mais peu sensible et très sélective) ou la RMN (peu sensible mais très résolutive). La particularité de la RPE est d'être très sensible aux espèces à spin électronique non nul, c'est à dire possédant des électrons non appariés.

Or, comme nous l'avons présenté dans le chapitre V, les irradiations électroniques induisent principalement des excitations électroniques et des ionisations au sein de la hollandite, formant ainsi des défauts électroniques. D'après la structure de bande de la hollandite (paragraphe II.2. du chapitre V), deux types de défauts ponctuels intrinsèques sont attendus :

- des centres à électrons de type Ti^{3+}, correspondant à des ions possédant un électron isolé dans une orbitale d (t_{2g}) à caractère métal-oxygène non liant.
- des centres à trou électronique à base d'oxygène (O^-, par exemple), correspondant à des espèces possédant un trou électronique dans des orbitales 2p d'oxygène à caractère oxygène-métal non liant et oxygène-oxygène antiliant.

Ces défauts sont donc paramagnétiques et pourront donc être détectés par RPE jusqu'à des quantités minimales de 10^{13} spins. Le principe de cette technique ainsi que le dispositif expérimental et les méthodes de traitement des différents signaux sont donnés en Annexe VII. Rappelons simplement, ici, les principales caractéristiques d'un signal RPE permettant d'identifier l'espèce associée:

- Le **facteur g**, déterminé par la position en champ du signal, permettant de connaître la nature de l'espèce associée, son environnement et sa structure électronique. Notamment, il permet de distinguer les centres à trou électronique qui possèdent des facteur g supérieurs à 2,0023 (=facteur g de l'électron libre, g_e) des centres à électrons qui, au contraire, ont des facteurs g inférieurs à g_e. Les facteurs g caractéristiques des espèces titane ou oxygénées sont développés par la suite.

- Le comportement en fonction de la température d'enregistrement du signal et de la puissance micro-onde. En effet, la **température d'observabilité T_{obs}**, correspondant à la température au dessus de laquelle le signal RPE n'est plus observable, permet d'avoir une idée du temps de relaxation spin –réseau T_1. En effet, un temps de relaxation T_1 trop court est responsable d'un élargissement considérable des largeurs de raie en raison de la relation d'indétermination d'Heisemberg $\delta(\Delta E) \times \delta t \approx \hbar$, où δE est la largeur de raie exprimée en énergie et où δt correspond à T_1. Le temps T_1 est aussi responsable de la **saturabilité** du signal avec la puissance. Plus le T_1 est long, plus la puissance de saturation P_{sat} est faible (c'est à dire plus le signal est saturable). Ces évolutions en fonction de la température et de la puissance sont illustrées par la suite.

- La concentration des espèces associées. La méthode de quantification de spins est donnée en Annexe VII.

Notre travail a principalement porté sur la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, sur laquelle la majorité des irradiations a été effectuée. Toutefois, nous reporterons également des résultats concernant la composition $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ afin de déterminer l'influence d'un écart à la stœchiométrie des matériaux. Les caractérisations RPE des autres formulations du type $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Cr^{3+}$, Ga^{3+}, Fe^{3+}) dont le but est d'étudier l'influence de la nature du cation C sur la formation des défauts ponctuels, sont données en annexe VI. La céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (matériau modèle) principalement caractérisée par la suite résulte de la synthèse O_1 (chapitre III) constituée d'un broyage manuel au mortier et d'un traitement thermique à 1320°C pendant 96 heures. Elle est essentiellement monophasée à l'échelle de la diffraction X et du MEB à l'exception d'une phase mineure constituée de Ba, P, O. Lorsque les conditions de synthèse ou de stœchiométrie des échantillons étudiés seront différentes de celles de la phase modèle, celles-ci seront indiquées à proximité des spectres RPE. Cette étude par RPE de matériaux hollandite est, à notre connaissance, la première réalisée jusqu'à aujourd'hui.

II.1. Caractérisation RPE du matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant irradiation

Les spectres RPE de la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ native (avant irradiation) présentent toujours plusieurs signaux répertoriés en deux catégories : les signaux extrinsèques associés à des impuretés paramagnétiques (Figure VI.13 a et b) et des signaux intrinsèques (Figure VI.14 a et b).

II.1.1. Signaux extrinsèques

Comme le montre le spectre RPE typique de la Figure VI.13a enregistré sur une large gamme de champ (40-640 mT), trois signaux A, B, C qualifiés par la suite d'extrinsèques, sont observés.

- Le signal A localisé à 158 mT (Figure VI.13 a), correspondant à un facteur g autour de 4,3, est caractéristique d'ions Fe^{3+} (ion $3d^5$) en site orthorhombique fortement distordu [5]. Ces ions sont localisés dans les sites octaédriques en substitution des ions Al^{3+} ou Ti^{4+}. Le fer peut provenir d'impuretés des matières premières et éventuellement de la presse en acier servant à pastiller la poudre lors de la synthèse. Il représente quelques centaines de ppm (100-420) selon les échantillons d'après les analyses chimiques. Cette impureté montre par ailleurs que notre échantillon ne contient pas de traces de rutile TiO_2 car les signaux de Fe^{3+}dans le rutile, très différents des nôtres, sont caractéristiques de cette phase [6-8].

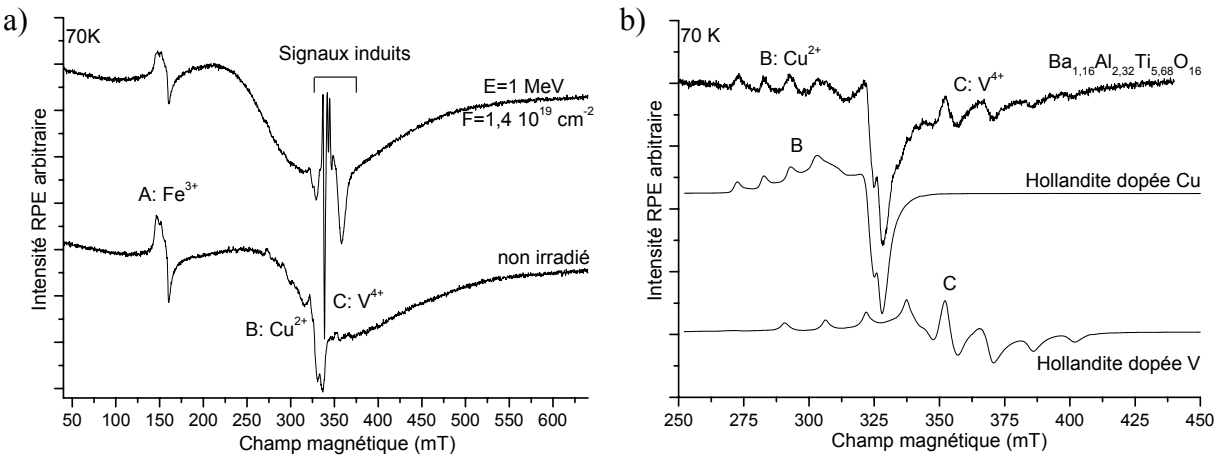


Figure VI.13 : (a) Spectres RPE typiques des échantillons $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ avant et après irradiation électronique (E=énergie, F=fluence) acquis à une température T= 70K, une puissance P=20 mW, une modulation d'amplitude MA=1mT, une fréquence ν de 9,482 GHz ; (b) Spectres RPE de hollandites de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, $Ba_{1,20}Al_{2,32}Cu^{2+}_{0,04}Ti_{5,16}O_{16}$, $Ba_{1,16}Al_{2,58}V^{5+}_{0,26}Ti_{5,16}O_{16}$ (T=70K, P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,480 GHz).

- Le signal B s'étendant entre 268 et 337 mT (Figure VI.13 a et b), constitué de 4 composantes hyperfines résultant de l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire I, est associé à des ions Cu^{2+} (ion $3d^9$, I=3/2) [9, 10]. Cette attribution, en accord avec les analyses chimiques (200-300 ppm Cu) est confirmée par la synthèse d'une hollandite dopée volontairement en cuivre à une concentration 10 fois supérieure à celle du matériau non dopé (Figure VI.13 b). Ce signal résulte probablement de deux environnements des ions Cu^{2+} substitués aux ions Al ou Ti dans la structure, comme le suggère la forme de sa partie perpendiculaire. En effet, il ne peut pas être simulé en ne supposant qu'un seul site même en considérant les deux isotopes du cuivre (^{63}Cu d'abondance naturelle 69,2% et de facteur nucléaire g_N 1,484 ; ^{65}Cu 30,8%, g_N 1,588), la différence entre leurs constantes hyperfines A, liées à leurs valeurs g_N, étant trop faible. Néanmoins, ne voulant pas davantage nous attarder sur ce signal d'impuretés, nous n'avons pas poursuivi cette simulation, le nombre de paramètres devenant alors important (12 au minimum). L'origine de cette impureté est probablement la même que celle du fer.

- Le signal C localisé entre 338 et 409 mT (Figure VI.13 b), présentant 8 raies hyperfines, résulte des impuretés V^{4+} (isotope ^{51}V d'abondance naturelle 99,5%, $3d^1$, I=7/2). Cette attribution est effectuée par dopage de la hollandite par des ions vanadium à une concentration 10 fois plus importante que celle initiale qui est déjà relativement importante (0,15% massiques) (Figure VI.13 b). La simulation de ce signal permet de déterminer les facteurs g et les constantes de couplage hyperfin A, indiqués dans le Tableau VI.4, caractéristiques des ions V^{4+} dans des sites orthorhombiques ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$) [10-14]. Par conséquent, ces ions sont localisés dans les sites octaédriques en substitution du titane (ou Al) et ne semblent pas présenter différents environnements. Par ailleurs, comme le montre la

Figure VI.13 b, seule la partie haut champ du signal des ions V^{4+} est observable sur la hollandite non dopée, l'autre partie étant cachée par le signal des ions Cu^{2+}. Le vanadium a probablement pour origine les matières premières (TiO_2) [15].

Tableau VI.4 : Paramètres du signal C observé pour la hollandite dopée V, extraits de sa simulation.

Facteur g	A (mT)	ΔB (mT)
g_1=1,88	A_1=2	ΔB_1=10
g_2=1,94	A_2=2	ΔB_2=0,8
g_3=1,955	A_3=15,6	ΔB_3=3,5

Enfin, une dérive de la ligne de base est souvent observée, particulièrement pour les échantillons massifs avant irradiation. Elle résulte d'un signal large (environ 130 mT) centré autour de g=2,15 probablement attribuable à des petits précipités d'oxydes de fer Fe_2O_3 pouvant être dus à une pollution par la scie utilisée lors de la découpe des échantillons [5].

Ainsi, les spectres RPE des échantillons non irradiés présentent 3 signaux extrinsèques attribuables à la présence d'impuretés Fe^{3+}, Cu^{2+}, V^{4+} insérées en substitution dans les sites octaédriques du titane de la hollandite, à des concentrations de l'ordre de 100, 600, 1500 ppm (analyse chimique).

II.1.2. Signaux intrinsèques

Deux autres signaux intrinsèques (ne faisant pas intervenir d'impuretés) sont observés sur les céramiques Ba-Al –hollandites selon le procédé de synthèse utilisé : les signaux E_0 et E_3 (Figure VI.14). Pour simuler ces signaux et les suivants, il a été parfois nécessaire de considérer deux composantes que nous nommerons les simulations S_1 et S_2 (associées à des espèces d'un même signal). Dans certains cas, deux simulations reproduisent parfaitement un signal, elles seront appelées simulations SA et SB correspondant à des espèces paramagnétiques différentes.

II.1.2.1. Le signal E_0

Le signal E_0, le plus souvent rencontré quel que soit leur taux de baryum (1,16 ou 1,21) (Figure VI.14 a), est détecté pour les céramiques résultant d'un procédé de synthèse constitué d'un broyage manuel du calcinat et d'un traitement thermique à 1320°C pendant 10 à 96h ou d'un broyage par attrition et d'un frittage à plus basse température (Tableau VI.5). Ce signal n'est observable qu'à très basse température (T_{obs}= 10K). Deux simulations effectuées en considérant des formes de raie gaussiennes pour rendre compte de légères distributions d'environnements locaux des espèces, reproduisent parfaitement ce signal (Figure VI.14a). Les deux jeux de facteurs g extraits (Figure VI.14a) indiquent que ce signal résulte d'ions Ti^{3+}, par comparaison avec la littérature [10, 16-20]. Néanmoins, d'après la simulation SA (Figure VI.14a, en rouge), ces ions Ti^{3+} seraient localisés dans des sites orthorhombiques caractérisés par $g_{//}=g_3<g_\perp=(g_1+g_2)/2$ alors que d'après la seconde simulation, ils seraient situés dans des sites de symétrie axiale avec $g_{//}> g_\perp$. La simulation SA semble la

plus probable, étant donné la distorsion non axiale des sites titane dans la structure hollandite (Figure VI.35, Figure II.4 du chapitre II). Par ailleurs, à ce signal correspondent des concentrations relativement faibles comprises entre 3.10^{15} et 1.10^{16} spins.cm^{-3} selon le traitement thermique de synthèse de la hollandite (Tableau VI.5).

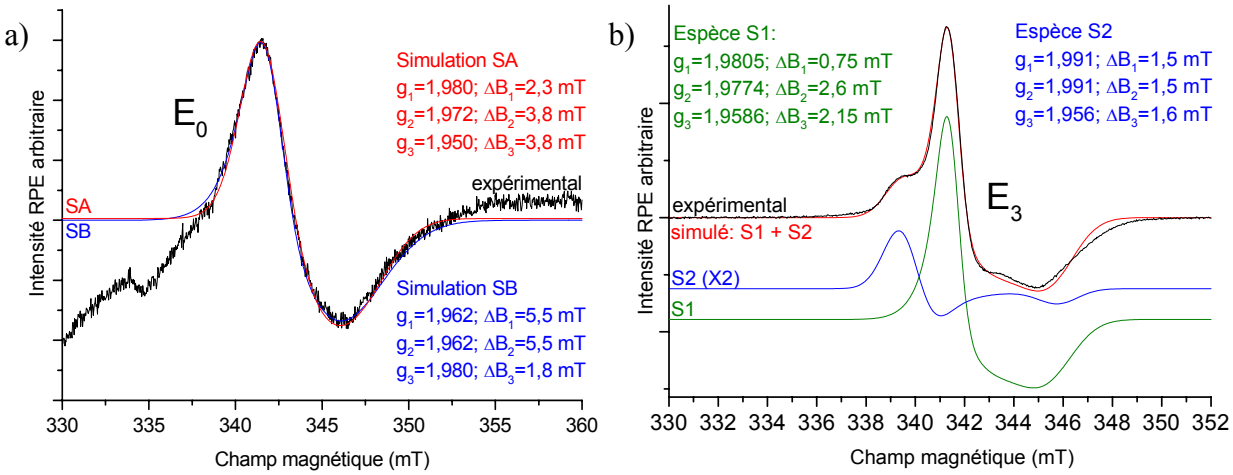


Figure VI.14 :(a) Le signal E_0 et ses deux simulations de forme gaussienne SA et SB possibles; (b) le signal E_3 et sa simulation (gaussienne) constituée de deux composantes S1 et S2. Les paramètres de simulation correspondant sont indiqués sur la figure. (T=10K, P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,484 (a) ou 9,477 GHz (b)).

Tableau VI.5 : Nature et concentration des espèces associées aux signaux intrinsèques observés selon quelques conditions de synthèse des céramiques.

Composition	Broyage	Frittage	Signal	Concentration (spins. cm^{-3})
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 10h	E_0	3. 10^{15}
	manuel	1320°C 96h	E_0	9. 10^{15} à 1. 10^{16}
	manuel, tamisage 160 µm	1320°C 96h	E_3	3,0. 10^{19}
	manuel	1320°C 20h, argon	E_3	2. 10^{20}
	attrition	1150 30h	E_0	2. 10^{16}
	attrition	1200 30h	E_0	2. 10^{16}
	attrition	1200 96h	E_0	7. 10^{16}
	attrition	1320 96h	E_3	3. 10^{17}
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	manuel	1320°C 10h	E_3	[3]8. 10^{17}
	manuel	1320°C 96h	E_0	8. 10^{15}
	planétaire, voie alcoxyde	1320°C 96h	E_3	1. 10^{18}

II.1.2.2. Le signal E_3

Le signal E_3 (Figure VI.14 b et Figure VI.15) est observé uniquement pour les échantillons synthétisés à partir d'un broyage fin (attrition, broyage planétaire, broyage manuel et tamisage) et d'un frittage à 1320°C pendant 96 h sous air et pour l'échantillon

[3] Pour cet échantillon, la réduction importante du titane en ions Ti^{3+} résulte probablement de la présence d'un agent réducteur (impuretés) lors de cette synthèse car lors d'un autre frittage pendant 96h d'une céramique de composition identique, le signal E_0 est obtenu.

élaboré sous argon (Tableau VI.5). Ces matériaux sont toujours noirs ou bien blancs avec des zones grises, ce qui n'est pas le cas de ceux présentant le signal E_0, qui sont de couleur blanche uniforme. La forme de ce signal E_3 diffère entre ces échantillons, notamment par l'intensité relative de l'épaulement indiqué par une flèche sur la Figure VI.15 par rapport au reste du signal, ce qui suggère l'existence de deux composantes appartenant à deux espèces différentes. Cela est confirmée par l'étude de ce signal en fonction de la puissance micro-onde qui révèle une saturation différente pour cet épaulement (Figure VI.15). La relaxation spin-réseau (T_1) lié à la saturabilité de cet épaulement semble être différente pour les deux compositions étudiées. En effet, son intensité augmente quand la puissance micro-onde diminue pour la céramique $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ alors que le comportement inverse est observé pour la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Ce signal E_3 a donc été simulé en considérant deux composantes S1 et S2 dont les facteurs g sont caractéristiques d'ions Ti^{3+} (Figure VI.14 b). Notons qu'il a été impossible de le simuler avec un seul site. A la composante majoritaire S1 correspondent des ions Ti^{3+} en symétrie légèrement orthorhombique tandis que la seconde composante S2 est associée à des ions Ti^{3+} en symétrie axiale. Ces deux composantes ne peuvent résulter que de différents environnements locaux des ions Ti^{3+}, un seul site cristallographique des ions titane existant dans la structure (paragraphe I du chapitre IV). Bien que l'hypothèse de deux sites soit fortement probable, cette composante minoritaire pourrait aussi résulter d'un couplage hyperfin non résolu en ne considérant qu'une seule espèce. Cette discussion est largement développée par la suite.

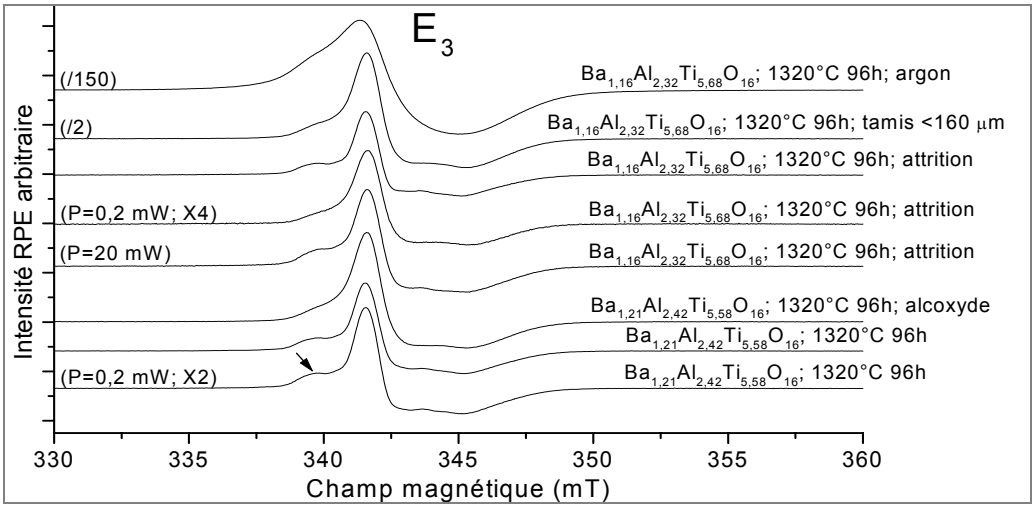


Figure VI.15 : Les différentes formes du signal E_3 selon les conditions de synthèse des échantillons $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ (T=10K, P=2 mW sauf indications, MA=0,2mT, ν=9,484 GHz).

Par ailleurs, le signal E_3 est observable jusqu'à température ambiante. L'évolution de la forme de ce signal avec la température est notamment assez particulière, comme nous le verrons par la suite (paragraphe II.3.1.3) . La concentration des ions Ti^{3+} associés à ce signal est nettement supérieure à celle relative au signal E_0 (d'un facteur variant entre 30 et 10^5) et est comprise entre 3.10^{17} et 2.10^{20} spins. cm^{-3}. Si nous considérons uniquement les

céramiques frittées sous air, la concentration maximale des ions Ti^{3+} correspond à 0,15% de la totalité du titane, ce qui d'un point de vue structural a un effet négligeable sur la structure moyenne du matériau.

Ainsi, lors du frittage sous air des céramiques, les ions Ti^{4+} se réduisent très partiellement en ions Ti^{3+}. La nature du signal associé aux ions Ti^{3+} et leur concentration dépendent principalement de la granulométrie du calcinat (broyage manuel ou par attrition) contrôlant la surface d'échange avec l'atmosphère du frittage. Ces observations montrent que les ions Ti^{3+} relatifs au signal E_3 sont plutôt localisés au voisinage de la surface des grains de la céramique tandis que ceux associés à E_0 sont plutôt localisés dans leur volume.

Par conséquent, les spectres RPE des hollandites non irradiées présentent trois signaux extrinsèques résultant des impuretés Fe^{3+}, Cu^{2+}, V^{4+} et un signal intrinsèque associé à des ions Ti^{3+} dont la forme (E_0 ou E_3) dépend du mode de synthèse des céramiques. Ne souhaitant pas être gêné par des espèces paramagnétiques préexistantes pour la détection des signaux induits par irradiation, la majorité des irradiations a été réalisée sur la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ synthétisée à partir du protocole O_1 (broyage manuel, frittage à 1320°C 96h) pour laquelle le signal E_0 est de faible intensité.

II.2. Défauts d'irradiation sur le matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$

Comme le montre le spectre global de la Figure VI.13 et de la Figure VI.16, les irradiations électroniques effectuées sur le matériau $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ engendrent la formation de 3 signaux T_r, E_1 et E_2 dont les caractéristiques sont détaillées par la suite.

II.2.1. Caractéristiques générales des signaux induits

Parmi les signaux induits, deux types peuvent être différenciés selon leur position en champ par rapport au facteur g de l'électron libre g_e (Figure VI.16):

- Le signal T_r situé entre 330 et 340 mT et ainsi associé à des facteurs g supérieurs à g_e, est attribuable à des centres à trou électronique.
- Les signaux E_1 et E_2 localisés à champ plus fort (340-351 mT et 342-370 mT, respectivement) correspondant à des facteurs g inférieurs à g_e, sont associés à des centres à électrons.

II.2.1.1. Le signal T_r

Pour simuler le signal T_r, il est nécessaire de considérer la superposition de trois espèces différant uniquement par la valeur du facteur g_3 pour rendre compte des épaulements à bas champ du signal (Figure VI.17). Les facteurs g ainsi extraits sont caractéristiques d'espèces oxygénées [21] dont la nature exacte sera discutée par la suite. Par conséquent, ce signal est en accord avec les centres à trou électronique attendus d'après la structure de bande. Par ailleurs, ce signal est observable jusqu'à température ambiante.

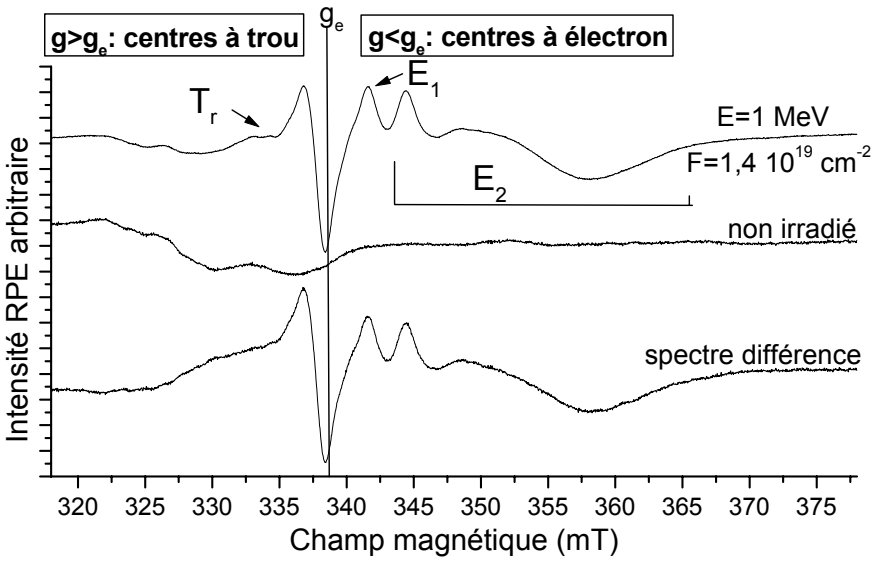


Figure VI.16 : Spectres RPE avant et après irradiation (et leur différence) autour du facteur g de l'électron libre g_e (T=70K, P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,482 GHz).

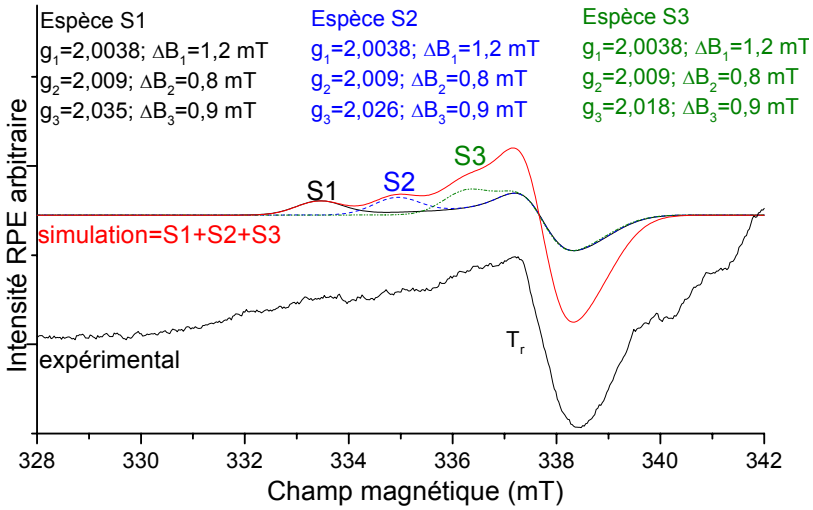


Figure VI.17 : Simulation du signal T_r détecté sur un échantillon irradié E=2,5 MeV et F= 4,8 10^{18} cm^{-2} (T=70K, P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,483 GHz). Les paramètres de simulation correspondant aux différentes composantes (de forme gaussienne) du signal sont indiqués sur la figure.

II.2.1.2. Les signaux E_1 et E_2

Le signal E_1 est observable jusqu'à température ambiante. Néanmoins, la température d'observabilité diffère entre les échantillons irradiés. Pour extraire ses paramètres, ce signal est simulé à 10K pour réduire la contribution du signal E_2, qui sature à basse température. Deux simulations différentes (SA et SB) permettent, encore une fois, de reproduire le signal E_1, faisant intervenir toutes deux des facteurs g typiques d'ions Ti^{3+} (Figure VI.18a). Néanmoins, la simulation SA caractérise un site orthorhombique avec des facteurs $g_{//}<g_{\perp}$ alors que la seconde SB caractérise un site de symétrie axiale avec $g_{//}>g_{\perp}$.

Le signal E_2, de forme atypique pour un signal RPE est observable jusqu'à des températures de 140 à 170K, selon les échantillons. Il sature très rapidement quand la température diminue (10K). C'est pourquoi ce signal a été simulé à 70K. Nous sommes parvenus à reproduire ce signal par deux simulations différentes, l'une de symétrie orthorhombique et l'autre axiale, avec $g_{//}>g_{\perp}$. Les facteurs g extraits de ces simulations sont bien inférieurs à ceux des autres signaux mais restent caractéristiques d'ions Ti^{3+}.

Par ailleurs, les irradiations induisent une diminution des signaux A, B et C relatifs aux impuretés Fe^{3+}, Cu^{2+} et V^{4+}. Cela suggère que sous irradiation électronique les ions Fe^{3+} et Cu^{2+} se réduisent partiellement par piégeage d'électrons en ions Fe^{2+} et Cu^{+}, respectivement. Les ions V^{4+} peuvent se transformer en ions V^{3+} ou V^{5+} s'ils piègent un électron ou un trou électronique. Aucune quantification de ces évolutions n'est reportée, en raison de la dérive de la ligne de base qui semble aussi être affectée par les irradiations, influant de manière importante sur les concentrations en spin calculées.

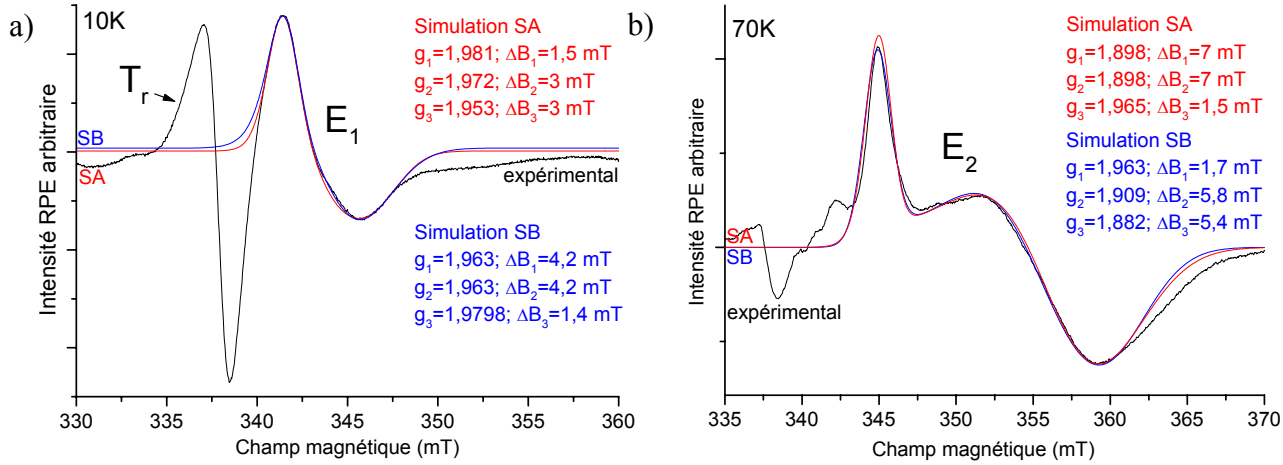


Figure VI.18 : Les différentes simulations du signal E_1 observé pour un échantillon irradié E=1 MeV et F= 1,4 10^{19} cm^{-2} (a) et du signal E_2 détecté pour un échantillon irradié E=2,5 MeV et F= 4,8 10^{18} cm^{-2} (b) (T=10 (a) ou 70K (b), P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,483 GHz).

Par conséquent, les irradiations électroniques génèrent principalement des centres à trou électronique à base d'oxygène et des centres à électrons de type Ti^{3+}, comme il était prévisible à partir de la structure de bande. Ces signaux sont stables dans le temps à température ambiante, jusqu'à deux ans et demi (au moins) après irradiation. Les signaux E_1 et E_2 peuvent chacun être simulés avec deux jeux de paramètres, ce qui introduit une difficulté pour leur interprétation.

II.2.2. Influence des conditions d'irradiation électronique

Les irradiations électroniques ont été effectuées à des énergies de 1, 1,5 ou 2,5 MeV pour des fluences comprises entre 3,4. 10^{17} et 1,4. 10^{19} cm^{-2} (Tableau V.4 du chapitre V). Quelles que soient ces conditions d'irradiation, seuls ces 3 signaux T_r, E_1 et E_2 sont observés. Néanmoins, leur intensité relative diffère selon l'énergie et la fluence. En effet, comme

l'illustre la Figure VI.19 a, la proportion relative du signal E_2 par rapport au signal E_1 augmente avec l'énergie tandis que l'intensité du centre Tr par rapport aux signaux des centres à électrons diminue. Notamment, les spectres des échantillons irradié à 1,5 et 2,5 MeV sont relativement similaires par comparaison avec celui de l'échantillon irradié à 1 MeV, en raison de la forte intensité du signal E_2. Un telle influence de l'énergie incidente sur l'intensité du signal E_2 suggère qu'il résulte de déplacements atomiques plutôt que de simples excitations électroniques. Par ailleurs, pour une énergie donnée (1 MeV ou 2,5 MeV), l'évolution des intensités relatives des signaux E_2 et T_r en fonction de la fluence est également caractérisée par un augmentation de l'intensité relative du signal E_2 et une diminution de la proportion relative du signal T_r lorsque la fluence augmente (Figure VI.19 b). Ainsi, si le signal E_2 est attribuable à des déplacements atomiques, ces derniers interviennent dès 1 MeV. D'après nos simulations du chapitre V, ce signal résulte probablement des déplacements de baryum (paragraphe II.3. du chapitre 5), ce que nous allons démontrer par la suite. D'après ces évolutions, l'origine des signaux T_r et E_1 paraît plus délicate à déterminer qualitativement.

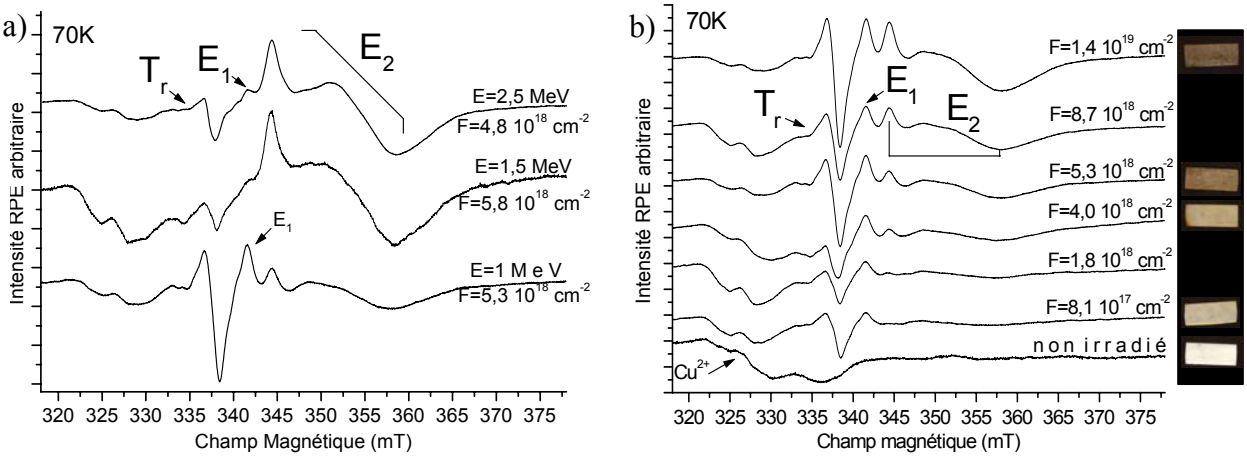


Figure VI.19 : Influence de l'énergie E des électrons (a) et de la fluence F des électrons à 1 MeV (b) sur les signaux induits (T=70K, P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,482 GHz). Le changement de couleur des échantillons induits par les irradiations électroniques est également indiqué sur la Figure VI.19b.

La quantification de ces évolutions a été déterminée par double intégration des spectres simulés des signaux E_1 (simulation SA de la Figure VI.18a) et E_2 (simulation SA de la Figure VI.18 b) enregistrés respectivement à 10K et 70K. En effet, le choix d'une température d'observation différente et d'une intégration des spectres simulés permet de limiter le recouvrement entre ces deux signaux et ainsi l'incertitude sur leur quantification. Cette incertitude résulte alors de l'intensité de la partie négative du signal E_1, notre simulation reposant sur celle de la partie positive, et inversement pour le signal E_2. Une intégration directe des spectres expérimentaux est infaisable pour ces deux signaux, ce qui n'est pas le cas des signaux T_r. En effet, les signaux T_r n'ont pas pu être quantifiés par simulation car ces derniers résultent de plusieurs composantes dont la résultante ne peut pas être quantifiée par le logiciel de simulation. Par conséquent, nous avons opté pour la double intégration du signal T_r

expérimental. Néanmoins, une telle intégration est relativement délicate en raison du signal B (ions Cu^{2+}) qui interfère, et repose sur des soustractions de ligne de base. Par conséquent, l'incertitude sur la quantification du signal T_r, relativement importante, repose sur la simulation de la ligne de base.

Ainsi, l'évolution de la concentration de spins du signal E_2 en fonction de la fluence a été déterminée à diverses énergies (Figure VI.20). Elle se révèle linéaire avec des pentes, appelées sections efficaces de production σ_p, différentes selon la valeur de l'énergie des électrons incidents. Une tel effet de l'énergie des électrons confirme que ce signal résulte de déplacements atomiques, qui sont en faibles quantités à 1 MeV, mais deviennent significatifs dès 1,5 MeV.

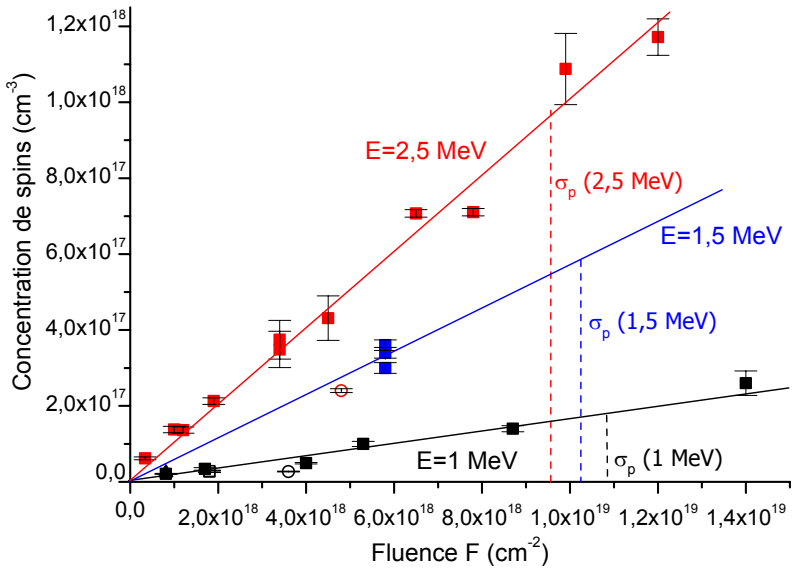


Figure VI.20 : Evolution de la concentration de spins relative au signal E_2 en fonction de la fluence à différentes énergies des électrons: (■) échantillons et débit de dose standards, échantillons résultant d'un broyage par attrition (▲) et (●) d'un broyage manuel (lot différent). Les symboles vides indiquent des irradiations à faible débit de dose. Les pentes σ_p représentent la section efficace de production.

Pour déterminer la nature des atomes déplacés, les rapports des pentes σ_p(2,5 MeV)/ σ_p(1 MeV) (≈6,2) et σ_p(1,5 MeV)/ σ_p(1 MeV) (≈3,5) ont été comparés aux rapports des sections efficaces de déplacement σ des atomes constitutifs de la hollandite, fonction de leur énergie de déplacement E_d, déterminés par le logiciel de M. Lesueur (paragraphe II.3. du chapitre V). Comme le montre la Figure VI.21 a, de telles valeurs ne peuvent pas être atteintes pour les atomes légers tels que l'aluminium ou l'oxygène, au contraire des atomes de titane et de baryum (Figure VI.21 b). Nous pouvons également éliminer le titane car le rapport σ_p(2,5 MeV)/ σ_p(1 MeV) suppose une énergie de déplacement E_d de 60 eV pour cet atome, à laquelle correspond un rapport σ(1,5 MeV)/ σ(1 MeV) différent de σ_p(1,5 MeV)/ σ_p(1 MeV) (Figure VI.21 b). Par contre, ces deux rapports de pentes σ_p s'accordent parfaitement aux valeurs des rapports des sections efficaces du baryum pour une énergie de déplacement de 21 eV.

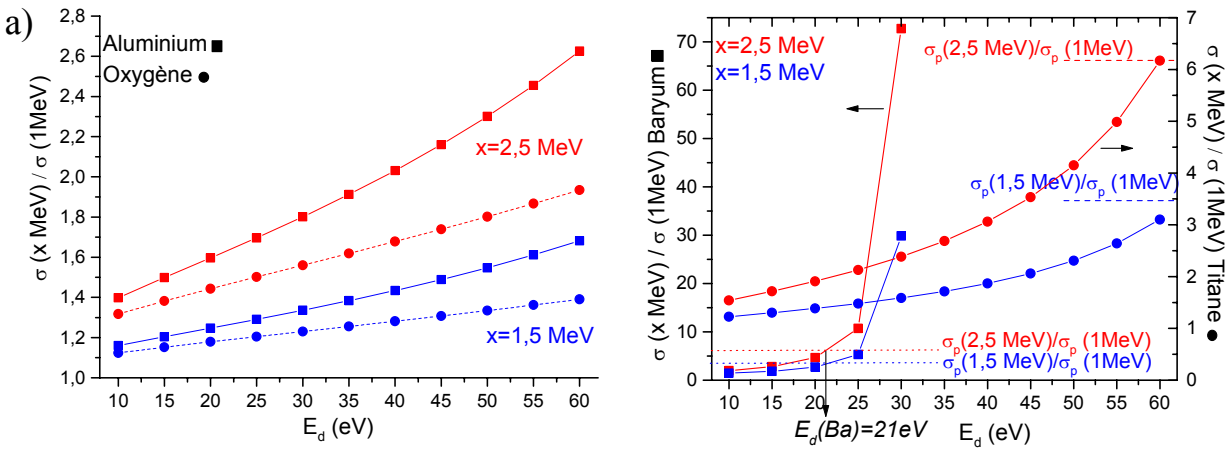


Figure VI.21 : Evolution du rapport des sections efficaces σ(x MeV)/ σ(1 MeV) avec x=1,5 ou 2,5 de l'aluminium et de l'oxygène (a) et du baryum et du titane (b) en fonction de leur énergie de déplacement.

Par conséquent, les défauts Ti^{3+} de type E_2 résultent de déplacements de baryum sous l'effet des irradiations électroniques.

L'évolution de la concentration de spins associée au signal E_1 en fonction de la fluence ou de l'énergie incidente est relativement complexe (Figure VI.22).

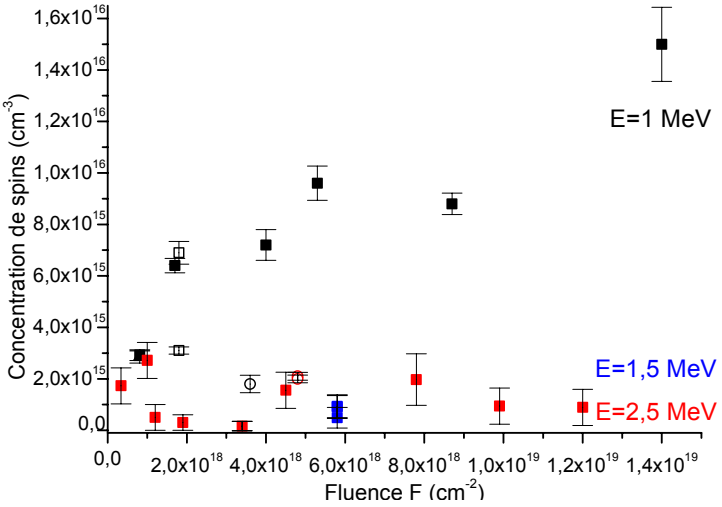


Figure VI.22 : Evolution de la concentration de spins relative au signal E_1 en fonction de la fluence à différentes énergies des électrons. (■) échantillons et débit de dose standards, échantillons résultant d'un broyage par attrition (▲) et (●) d'un broyage manuel (lot différent). Les symboles vides indiquent des irradiations à faible débit de dose.

Tout d'abord, elle semble diminuer lorsque l'énergie augmente. Par ailleurs, elle augmente, de manière non linéaire, avec la fluence pour des irradiations de 1 MeV tandis qu'elle reste approximativement constante à 2,5 MeV. Notons, néanmoins, que ce soit pour 1,5 ou 2,5 MeV, la quantification est très difficile en raison de la faible proportion relative de ce signal par rapport au signal E_2 (Figure VI.19 a) même à 10K. Il semble tout de même que les irradiations à forte énergie génèrent le défaut relatif au signal E_1 dès les faibles fluences à une concentration identique à celle des fortes fluences, ce qui suggère que ces irradiations

engendrent d'autres défauts non détectés en RPE au détriment de ce dernier, par comparaison avec les irradiations de 1 MeV. Ainsi, ce signal ne peut pas résulter de déplacements atomiques d'atomes lourds. Néanmoins, il peut être dû à des déplacements d'oxygène ou d'aluminium, qui pourraient rendre compte de l'évolution à 1 MeV, ou encore il pourrait résulter d'excitations électroniques. Pour qualifier ces excitations, la dose absorbée est le paramètre le plus adapté pour décrire les irradiations électroniques. C'est pourquoi l'évolution de la concentration de spin est aussi tracée en fonction de la dose absorbée (Figure VI.23). Cette représentation semble mieux rendre compte de la concentration de spins de certains échantillons, mais elle révèle néanmoins les mêmes tendances que l'évolution en fonction de la fluence.

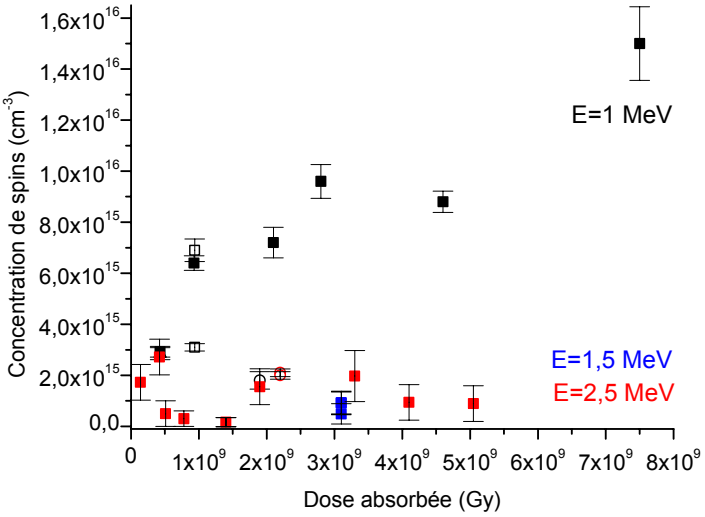


Figure VI.23 : Evolution de la concentration de spins relative au signal E_1 en fonction de la dose absorbée à différentes énergies des électrons incidents. (■) échantillons et débit de dose standards, échantillons résultant d'un broyage par attrition (▲) et (●) d'un broyage manuel (lot différent). Les symboles vides indiquent des irradiations à faible débit de dose.

Par conséquent, cette étude ne nous permet pas de savoir si le signal E_1 résulte de déplacements d'éléments légers ou de dépôt d'énergie électronique. Néanmoins, il est certain qu'il ne peut pas être associé à des déplacements de baryum ou de titane (voire d'aluminium).

L'évolution de la concentration de spins associée au signal T_r en fonction de la fluence aux différentes énergies est tout aussi délicate (Figure VI.24a). En effet, la concentration augmente de manière globale avec la fluence pour des irradiations à 2,5 MeV, en présentant un maximum autour de 6. 10^{18} cm^{-2}. Son évolution à 1 MeV est encore plus complexe, comme le montre la Figure VI.24. Par ailleurs, à fluence voisine, la concentration est plus importante à forte énergie. Ces évolutions sont difficilement interprétables en tant que telles. Elles peuvent suggérer que ce défaut est une espèce intermédiaire qui donne naissance à partir d'une certaine concentration à un défaut secondaire, ce qui peut expliquer le maximum. Néanmoins cette interprétation reste une hypothèse parmi d'autres. Par conséquent, ces

évolutions ne permettent pas non plus de déterminer l'origine de ce défaut: déplacements atomiques d'atomes légers ou dépôt d'énergie électronique. L'évolution de la concentration en fonction de la dose absorbée (Figure VI.24b) est relativement semblable à celle de la fluence et ne permet pas non plus de trancher entre ces deux hypothèses. Afin de déterminer le mécanisme responsable de ce signal, il aurait fallu irradier par des ions lourds à grande vitesse pour décorréler l'interaction élastique de l'interaction inélastique.

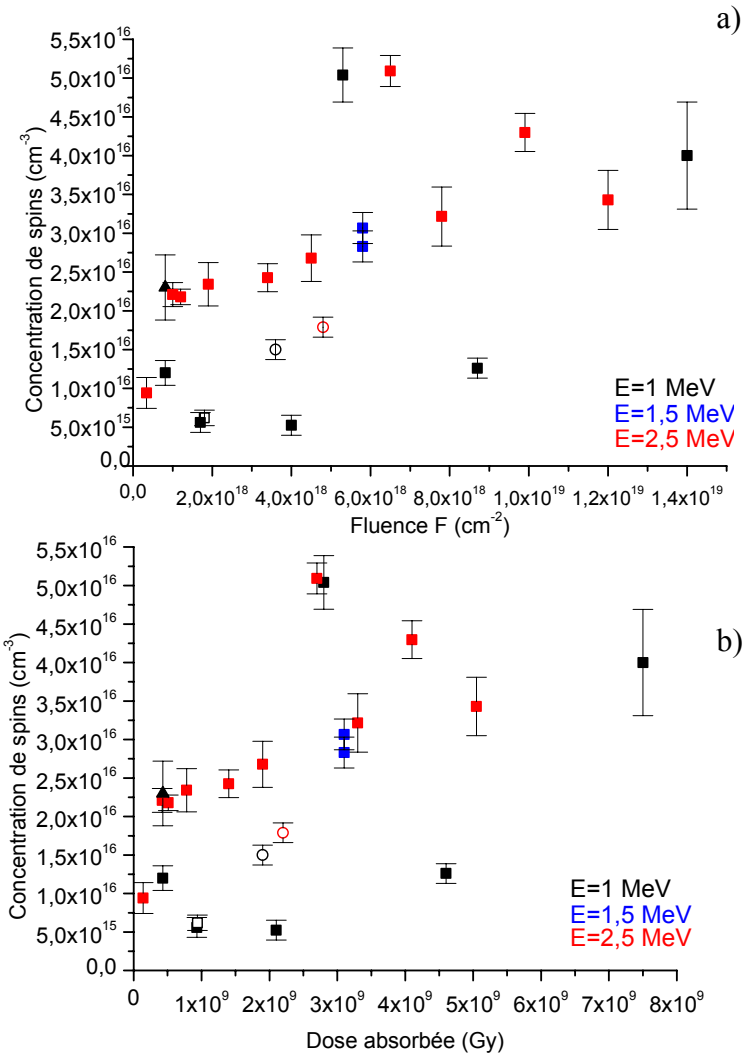


Figure VI.24 : Evolution de la concentration de spins relative au signal T_r en fonction de la fluence et de la dose absorbée, à différentes énergies des électrons incidents. (■) échantillons et débit de dose standards, échantillons résultant d'un broyage par attrition (▲) et (●) d'un broyage manuel (lot différent). Les symboles vides indiquent des irradiations à faible débit de dose.

Par ailleurs, cette quantification révèle que la concentration des centres à trou électronique est toujours très nettement inférieure à celle des centres à électron (facteur 2 à 13). Cela suggère que d'autres centres à trou électronique diamagnétiques non détectés par RPE existent et/ou que le centre T_r résulte de plusieurs piégeages de trous électroniques successifs. Nous verrons par la suite que ces deux hypothèses sont tout à fait plausibles.

D'autre part, l'influence du débit de dose a aussi été évaluée. Comme le montrent la Figure VI.20, Figure VI.22, Figure VI.23, Figure VI.24 (comparaison des symboles rectangles pleins et vides), ce paramètre d'irradiation n'a pas d'impact sur la concentration en espèces paramagnétiques.

II.2.3. Influence de la nature des irradiations

Des échantillons de hollandite ont aussi été irradiés par des rayons X (anti-cathode Cu λ=1,54 Å, 1000W, 16 à 163 h) ou γ (^{137}Cs, 7200 Gy) pour déterminer si les défauts induits précédemment par irradiation électronique peuvent être générés par des irradiations provoquant entièrement ou majoritairement des excitations électroniques (chapitre V). L'utilisation de rayonnement γ est également intéressante pour simuler les rayons γ émis par le césium radioactif lors du stockage. Comme l'illustre la Figure VI.25, les 3 signaux T_r, E_1 et E_2 sont détectés en faible intensité après irradiation X et γ. Pour l'ensemble de ces irradiations, la concentration en spins relative au signal E_1 est autour de 2. 10^{15} spins. cm^{-3}. Le signal E_2 est clairement observé lors de l'irradiation X de grande durée (163 h) et correspondrait à 3. 10^{16} spins. cm^{-3}. Cette quantification est assez délicate en raison du signal C (ions V^{4+}) interférant avec la partie négative du signal E_2, ce qui n'est pas le cas avec les irradiations électroniques car les ions V^{4+} sont vraisemblablement oxydés ou réduits lors de telles irradiations.

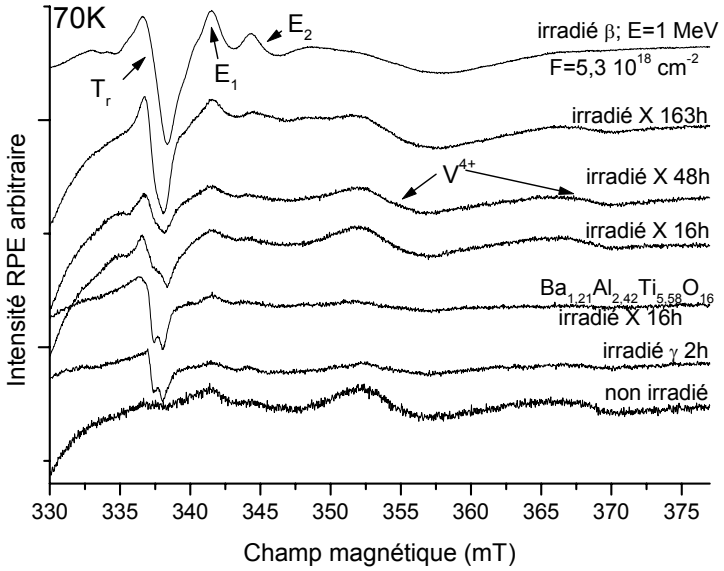


Figure VI.25 : Spectres RPE de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ en fonction de la nature de l'irradiation X, γ et β (électrons) (T=70K, P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,481 GHz).

La forme des signaux relatifs aux centres à trou diffère selon la nature de l'irradiation ou la stœchiométrie du matériau (Figure VI.25). Le signal observé sur la hollandite irradiée X pendant 163h ressemble davantage au signal T_r des échantillons irradiés par des électrons. A ces signaux corresponde approximativement une concentration de 4. 10^{15} spins. cm^{-3} à l'exception de l'irradiation X pendant 163 h (8. 10^{15} spins. cm^{-3}). Les concentrations de ces

signaux T_r, E_1 et E_2 sont donc faibles par comparaison avec l'ensemble des irradiations électroniques, et correspondraient à une fluence de 1.10^{18} cm^{-2} pour des électrons incidents d'énergie 1 MeV.

Par conséquent, l'ensemble des signaux générés par les irradiations électroniques peuvent être aussi induits par les irradiations X ou γ. En principe, de telles irradiations ne font que décorer des défauts préexistants dans le cas des oxydes. Dans ce cas particulier, la concentration des défauts induits doit saturer à partir d'une certaine durée d'irradiation. Ainsi, la concentration constante des défauts de type E_1 suggère qu'ils résultent de décoration de défauts préexistants par les irradiations X et γ. **Cela implique que l'augmentation de la concentration des défauts E_1 avec la fluence lors des irradiations électroniques à 1 MeV est associée à des déplacements d'atomes légers**. Par ailleurs, la concentration des défauts E_2 et T_r évolue avec la durée des irradiations X. Cela suggère soit que la saturation des défauts préexistants n'est pas encore atteinte, soit qu'ils sont formés par radiolyse. En effet, bien que la radiolyse soit rarement observée dans les oxydes, nous ne pouvons pas exclure ce phénomène d'après ces résultats.

II.2.4. Stabilité thermique des défauts

Pour évaluer la stabilité de nos défauts paramagnétiques, nous avons effectué des traitements thermiques isochrones de 15 minutes entre 50 et 800°C, ainsi que des traitements isothermes à 300°C. La connaissance de leur stabilité thermique est importante car la température de la hollandite au début du stockage du césium radioactif pourrait atteindre environ 300°C au cœur du colis.

II.2.4.1. Traitements thermiques isochrones

Ces traitements ont été effectués sur plusieurs échantillons irradiés : E=2,5 MeV F= 4,8. 10^{18} cm^{-2}, E=1,5 MeV F=5,8. 10^{18}, E=1 MeV F=8,1. 10^{17} et 1,4. 10^{19} cm^{-2}. L'ensemble de ces traitements a conduit à des observations relativement similaires que nous illustrons dans ce mémoire par le cas de la hollandite irradiée E=1 MeV F= 1,4. 10^{19} cm^{-2}.

Comme l'illustrent la Figure VI.26 et la Figure VI.28, les signaux E_2 et E_1 disparaissent à 150 et 300°C respectivement, et le signal T_r à 350°C. Ainsi, les centres à trou électronique (T_r) sont plus stables que les centres à électrons, et en particulier que les centres E_2. D'autre part, la disparition non simultanée des centres à trou et des centres à électron montre qu'il n' y a pas de mécanisme direct de recombinaison électron-trou entre ces défauts, et suggère donc des mécanismes plus complexes pouvant faire intervenir d'autres défauts diamagnétiques.

Par ailleurs, ces traitements thermiques engendrent non seulement la disparition des signaux induits mais aussi l'apparition de nouveaux signaux G_1, G_2 et E_3. Ces signaux n'apparaissent que sur les échantillons irradiés à l'exception du signal G_1 qui peut être produit

directement par simple traitement thermique d'échantillon non irradié, comme l'illustre la Figure VI.27 représentant le traitement thermique isochrone d'une poudre non irradiée.

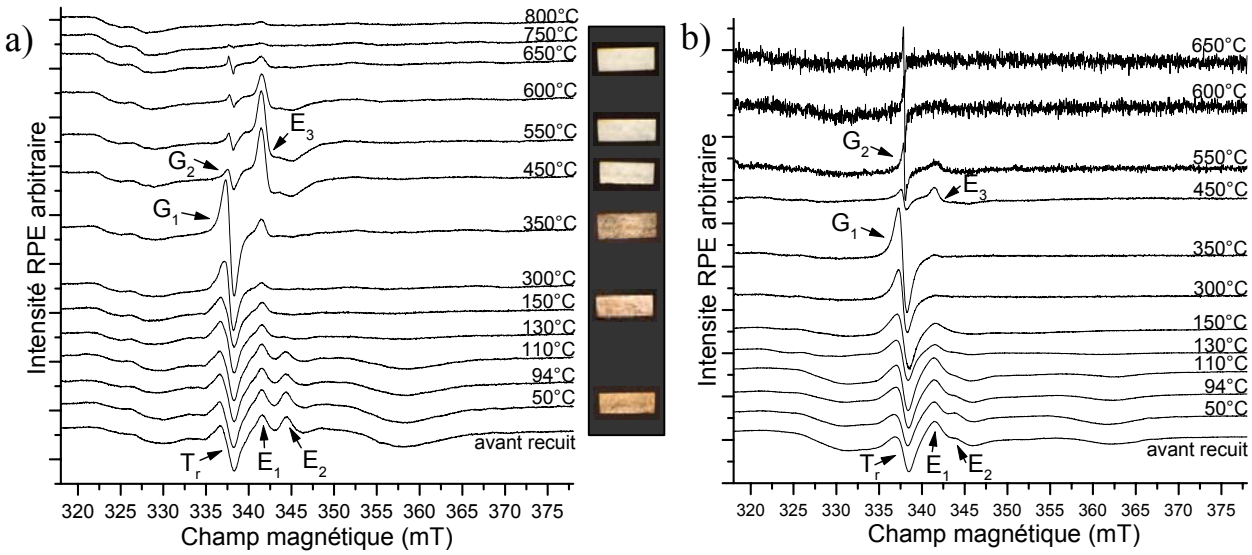


Figure VI.26 : Evolution des spectres RPE de l'échantillon irradié E=1 MeV et F= 1,4 10^{19} cm^{-2} au cours de traitements thermiques isochrones de 15 min. La température du recuit est indiquée près de chaque spectre (T=70K (a) ou 10K (b), P=20 mW, MA=0,5mT à l'exception des spectres à haute température de recuit à 10K, ν=9,482 GHz). L'évolution de la couleur de l'échantillons irradié et traité thermiquement est également indiquée.

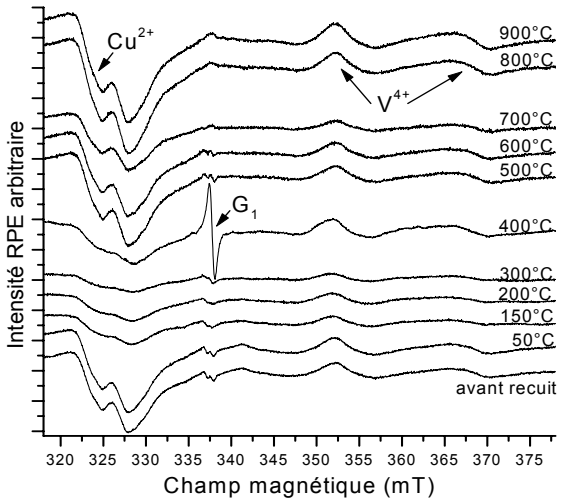


Figure VI.27 : Spectres RPE d'une poudre non irradiée à chaque étape du recuit, enregistrés à 70K. La température du recuit est indiquée prés de chaque spectre (P=20 mW, MA=0,5mT, ν=9,482 GHz)

En effet, ce signal G_1 est aussi observé pour les échantillons non irradiés traités sur un domaine de température T_{recuit} pouvant s'étendre au maximum entre 350 et 450°C, selon le programme en température du recuit thermique (Figure VI.28b). Toutefois, que ce soit sur les poudres ou sur les échantillons massifs, la concentration reste bien inférieure (1,6. 10^{15} spins. cm^{-3}) à l'augmentation de la concentration de spins des centres à trou électronique observée sur l'échantillon irradié (Figure VI.28b). Cela suggère que la formation de ce signal est

facilitée par les irradiations électroniques. Cependant, une telle augmentation n'est pas observée sur l'ensemble des échantillons irradiés et recuits. Par conséquent, son intensité semble dépendre du programme en température du recuit et sans doute des conditions d'irradiation. Nous détaillerons, par la suite, d'autres caractéristiques de ce signal G_1. Le signal G_2, existant que pour les échantillons irradiés, est observé sur le domaine de température 450-750°C (Figure VI.26). Ce signal est caractérisé par une faible largeur comprise entre 0,6 et 0,04 mT (Figure VI.28c) et une faible concentration entre 3. 10^{15} et 6. 10^{13} spins. cm^{-3} (Figure VI.28b). Il est détecté sur l'ensemble des échantillons avec néanmoins une plus forte intensité pour l'échantillon irradié à la plus grande fluence, l'énergie des électrons incidents semblant avoir peu d'influence. L'étude fine de ce signal est présentée par la suite.

Ainsi, l'évolution des signaux de type 'centre à trou électronique' est caractérisée par 3 régimes (Figure VI.28b et c):

- Le domaine du signal T_r de 0-300°C caractérisé par une concentration élevée et une importante largeur de raie (déterminée sur la partie perpendiculaire de ce signal) qui commence à diminuer entre 250 et 300°C.
- Le domaine du signal G_1 entre 350 et 450°C dans lequel la concentration de spin augmente fugacement pour diminuer par la suite. La largeur du signal, quant à elle, diminue à ces températures.
- Le domaine du signal G_2 entre 450 et 750°C caractérisé par une faible largeur et une faible concentration de spins.

L'évolution de la largeur entre les régimes des signaux T_r et G_2 semble à peu près linéaire en fonction de la température de traitement. Par ailleurs, il est difficile de limiter précisément ces 3 domaines en température car ces signaux présentent de grande similitudes, notamment les signaux G_1 et T_r et ils se recouvrent probablement à certaines températures.

Par ailleurs, l'apparition du signal G_2 est toujours précédée de celle du signal E_3 dont le domaine d'existence est 300-650°C (Figure VI.26). Ce signal de type 'centre à électron' est semblable à celui observé pour certains échantillons natifs et est alors attribuable à des ions Ti^{3+} (Figure VI.14 b). Notons que ce signal n'est pas présent sur cet échantillon avant irradiation qui présentait le signal E_0. Par ailleurs, comme il n'est pas observé par traitement thermique de la hollandite non irradiée (Figure VI.27), nous pouvons en déduire que sa formation est induite par les irradiations électroniques. Sa concentration (1.10^{15} à 4.10^{16} cm^{-3} selon T_{recuit}) est intermédiaire entre celles des signaux E_1 et E_2 (Figure VI.28a). Le domaine d'observation de ce signal dépend fortement des conditions de traitement thermique ou d'irradiation. Cela suggère que le défaut associé à ce signal est une espèce intermédiaire dont la détection dépend de la compétition de ses cinétiques de formation et de disparition.

De plus, il est nécessaire de chauffer la hollandite irradiée jusqu'à 800°C pour obtenir un spectre RPE relativement similaire à celui d'un échantillon non irradié (Figure VI.26, Figure VI.27).

a)

b)

c)

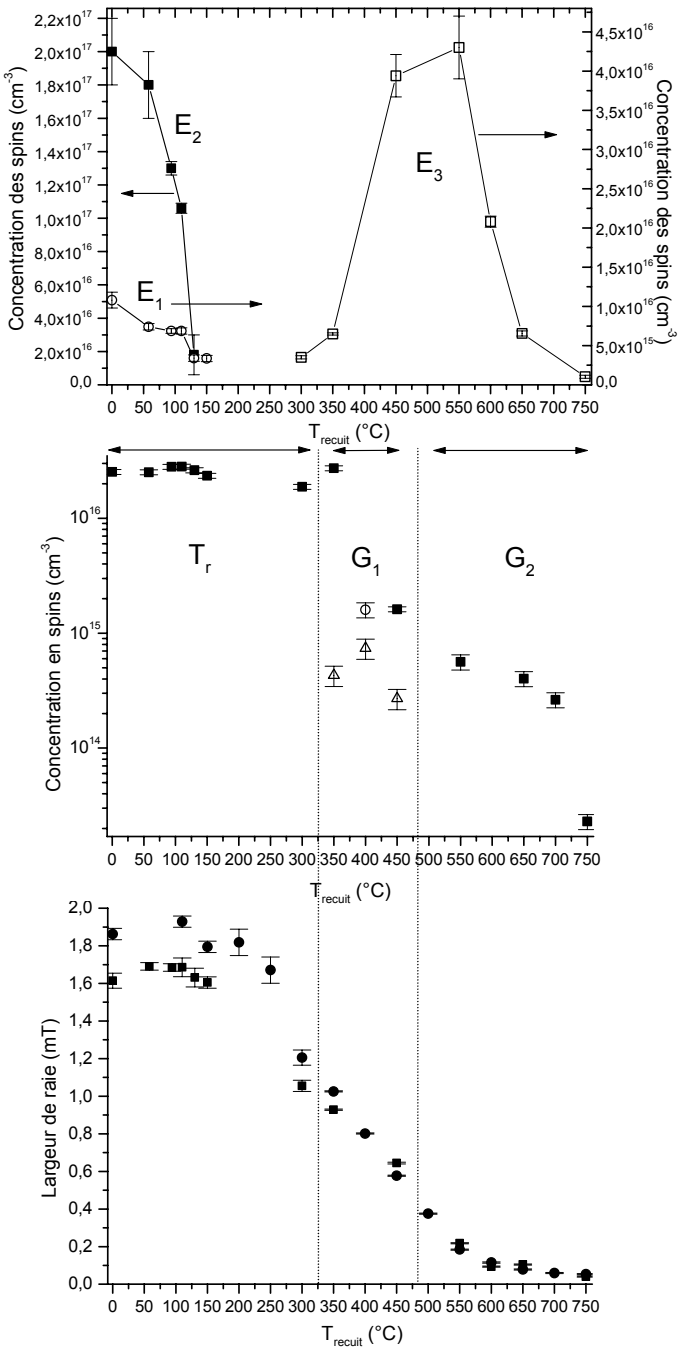


Figure VI.28 : Evolution de la concentration de spins des signaux relatifs aux centres à électrons (a) et aux centres à trous (b) et de la largeur des signaux de type centres à trou à 70K (c) en fonction de la température de recuit. Symboles vides : échantillons natifs; (c) échantillons irradiés E=1 MeV F= 1,4. 10^{19} (■) ou 8,1. 10^{17} (●) cm^{-2}.

Par ailleurs, les traitements thermiques isochrones des échantillons irradiés par des rayons X, notamment celui irradié pendant 163h (Figure VI.25) engendrent certes la disparition des signaux T_r, E_1 et E_2 mais uniquement la formation du signal G_1. **Par conséquent, les signaux G_2 et E_3 ne sont induits que par les irradiations électroniques suivies de traitement thermique.**

II.2.4.2. Traitement thermique isotherme

Ce traitement est effectué à 300°C sur l'échantillon irradié par des électrons de 1 MeV à une fluence de 4. 10^{18} cm^{-2} pour déterminer tout d'abord si les signaux G_2 et E_3 sont également produits, mais aussi pour connaître les lois de décroissance de la concentration de spins relative à l'ensemble des signaux induits. Rappelons que la température au cœur du colis peut atteindre 300°C au début du stockage du césium radioactif.

Comme l'illustre la Figure VI.29, les signaux E_1 et E_2 disparaissent dès le premier recuit de 15 min. Le signal E_3 est observé pour des durées comprises entre 8 et 52h. Son intensité demeure très faible (1. 10^{16} $spins.cm^{-3}$ maximum à 15h), par comparaison avec le recuit isochrone précédent (Figure VI.26). Les signaux T_r, G_2 et probablement G_1 sont aussi détectés mais il est difficile de leur attribuer une durée d'existence. En effet, dès le premier recuit le signal se symétrise (Figure VI.29) et sa largeur diminue de 1,4 à 1,0 mT (Figure VI.30), suggérant qu'à cette durée nous sommes aux frontières du domaine G_1 (Figure VI.28c). Néanmoins, aucune augmentation de la concentration de spins, caractérisant lors du recuit isochrone l'apparition du centre G_1, n'est observée à cette durée. Par la suite, la largeur du signal continue de diminuer pour atteindre 0,4 mT au bout de 215h, durée à laquelle ce traitement thermique est arrêté.

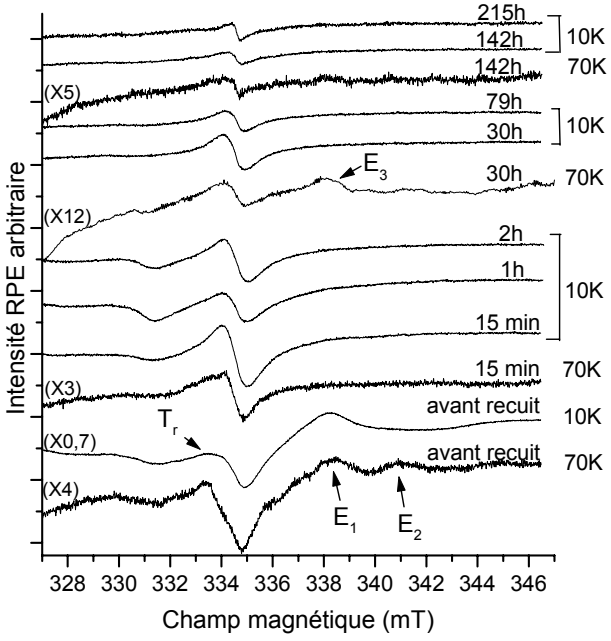


Figure VI.29 : Spectres RPE de l'échantillon irradié E=1 MeV F= 4. 10^{18} cm^{-2} avant recuit et à quelques étapes du recuit isotherme. La durée totale du recuit est indiquée sur chaque spectre ainsi que la température d'enregistrement (P=20 mW, MA=0,01-0,5mT, ν=9,394 GHz).

Les évolutions de la concentration en spins des 'centres à trou' et de leur largeur en fonction de la durée du traitement thermique (Figure VI.30) révèlent clairement deux régimes de décroissance, le premier s'étendant de 0 à 2h caractérisé par de fortes diminutions de la concentration et de la largeur, et le second de 2 à 215h présentant des évolutions plus lentes.

Cela suggère la présence de seulement deux signaux que nous pensons être les signaux T_r et G_2, l'apparition du signal G_1 étant le plus souvent éphémère.

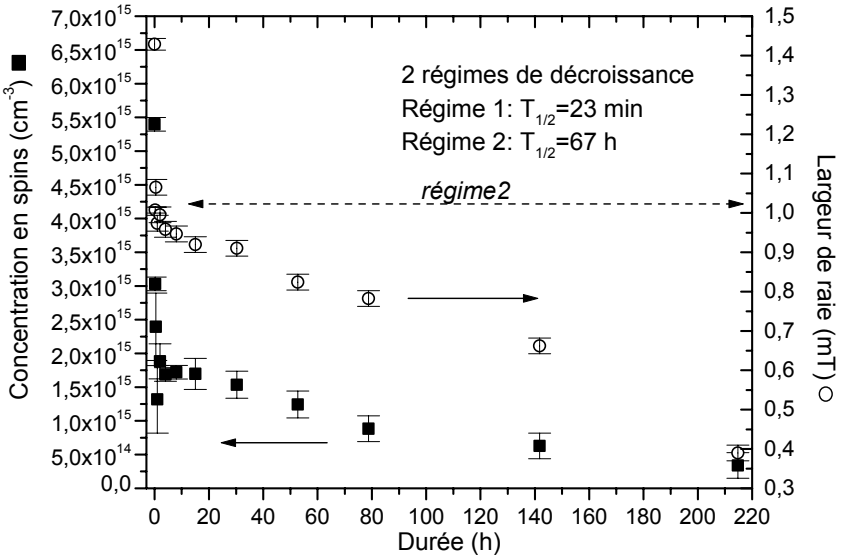


Figure VI.30 : Evolution de la concentration de spins associée aux signaux de type 'centres à trou' et de leur largeur à 10K en fonction de la durée totale de recuit.

L' évolution de la concentration de spins a été décrite par des lois cinétiques du 1er et du 2nd ordre (équations (VI.1)) avec k la constante de vitesse, C_0 la concentration initiale et $T_{1/2}$ le temps de demi-vie correspondant au temps au bout duquel la moitié de l'espèce a disparu. Bien que les deux lois cinétiques donnent des valeurs voisines de $T_{1/2}$, la loi du 2nd ordre décrit tout de même mieux la décroissance de la concentration de spin. Ainsi, la durée de vie du premier régime (simulé de 0 à 1h) est estimée à 23 min alors que celle du second régime (de 4 à 215h) est estimée à 67h. Cette différence de $T_{1/2}$ montre la grande stabilité du signal G_2 par rapport à celle du signal T_r.

Loi du 1er ordre $\quad C(t) = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}\ ; \qquad T_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$

Loi du 2nd ordre $\quad \dfrac{1}{C(t)} - \dfrac{1}{C_0} = k \cdot t\ ; \qquad T_{1/2} = \dfrac{1}{k \cdot C_0}$ (VI.1)

Par conséquent, lors du confinement du césium radioactif dans la hollandite, nous pouvons imaginer observer essentiellement le signal G_2. Cependant, nous ne pouvons pas réellement transposer les effets d'une irradiation suivie d'un traitement thermique à 300°C à celle d'une irradiation effectuée à 300°C. Il serait nécessaire d'effectuer des irradiations à haute température pour vérifier cette hypothèse.

Ainsi, cette étude RPE a principalement mis en évidence la formation de 3 signaux T_r, E_1 et E_2 par irradiations électroniques, le premier attribuable à des centres à trou électronique à base d'oxygène et les deux autres à des centres à électron de type Ti^{3+}. Quelles que soient l'énergie des électrons, la fluence ou bien même la nature des irradiations (X, γ, β), ces trois signaux sont toujours observés et uniquement eux. Par ailleurs, nous avons montré que le signal E_2, de forme atypique, résulte de déplacements de baryum alors que les signaux T_r et E_1 peuvent être engendrés par des déplacements d'atomes légers ou de simples excitations électroniques.

Le traitement thermique des échantillons irradiés par des électrons conduisent à la disparition de ces signaux induits mais aussi à la formation de deux nouveaux signaux G_2 et E_3 (principalement) résultant aussi des irradiations. Le signal G_2, de largeur très faible, est particulièrement stable sous l'effet des traitements thermiques isochrones ou isothermes.

Les conditions d'observation de ces différents signaux ainsi que leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau VI.6 . Comme l'illustre ce tableau, certains signaux (E_0, E_1, E_2) peuvent être simulés avec deux jeux différents de paramètres. De plus, la RPE sur poudre ne permet pas d'associer des directions cristallographiques précises aux directions principales du tenseur g. C'est pourquoi, nous avons également étudié les effets des irradiations électroniques sur des monocristaux de hollandite de composition similaire, afin d'identifier avec plus de précision les différents défauts paramagnétiques.

Tableau VI.6 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des différents signaux intrinsèques observés pour la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et de leurs conditions d'observation. T_{obs} indique la température au dessus de laquelle le signal RPE n'est plus observable, ΔB la largeur des signaux. Les symboles SA et SB désignent différentes simulations possibles pour un même signal tandis que les symboles S1, S2, S3 représentent les simulations des différentes composantes constituant un même signal.

Signaux	Conditions d'observation	Facteur g (ΔB mT)	T_{obs} (K)
E_0	avant irradiation	SA: 1,980 (2,3) ; 1,972 (3,8) ; 1,950 (3,8) SB : 1,962 (5,5) ; 1,962 (5,5) ; 1,980 (1,8)	10
E_3	avant irradiation (broyage fin) irradiation + recuit (300-650 °C)	S1: 1,9805 (0,75) ; 1,9774 (2,6) ; 1,9586 (2,15) S2 : 1,991 (1,5) ; 1,991 (1,5) ; 1,956 (1,6)	>298
E_1	irradiation	SA: 1,981 (1,5) ; 1,972 (3) ; 1,953 (3) SB : 1,963 (4,2) ; 1,963 (4,2) ; 1,9798 (1,4)	298
E_2	irradiation	SA: 1,898 (7) ; 1,898 (7) ; 1,965 (1,5) SB : 1,963 (1,7) ; 1,909 (5,8) ; 1,882 (5,4)	170
T_r	irradiation	S1: 2,0038 (1,2) ; 2,009 (0,8) ; 2,035 (0,9) S2: 2,0038 (1,2) ; 2,009 (0,8) ; 2,026 (0,9) S1: 2,0038 (1,2) ; 2,009 (0,8) ; 2,018 (0,9)	298
G_1	recuit (350-450 °C) irradiation + recuit (350-450 °C)	2,0031 (0,45)	140
G_2	irradiation + recuit (450-750 °C)	2,0025 (0,048)	>298

II.3. Identification des espèces paramagnétiques

Avant de présenter les caractérisations complémentaires des signaux E_0, E_1, E_2, E_3, T_r, G_1 et G_2, nous allons résumer brièvement quelques points théoriques de la RPE des ions Ti^{3+} et des espèces oxygénées afin de mieux comprendre l'attribution de ces différents signaux.

II.3.1. Les centres à électrons de type Ti^{3+}

II.3.1.1. Considérations théoriques

- *Le facteur g*

L'ion Ti^{3+}, de configuration d^1, voit la dégénérescence de ses orbitales 3d partiellement ou totalement levée sous l'effet du champ cristallin, qui est plus important que le couplage spin-orbite dans le cas des ions de transition. Dans le cas des sites octaédriques, l'application d'une distorsion axiale conduit à des états fondamentaux de type B ou E, selon si la distorsion à considérer est une élongation ou une compression le long de l'axe z de la distorsion (Figure VI.31).

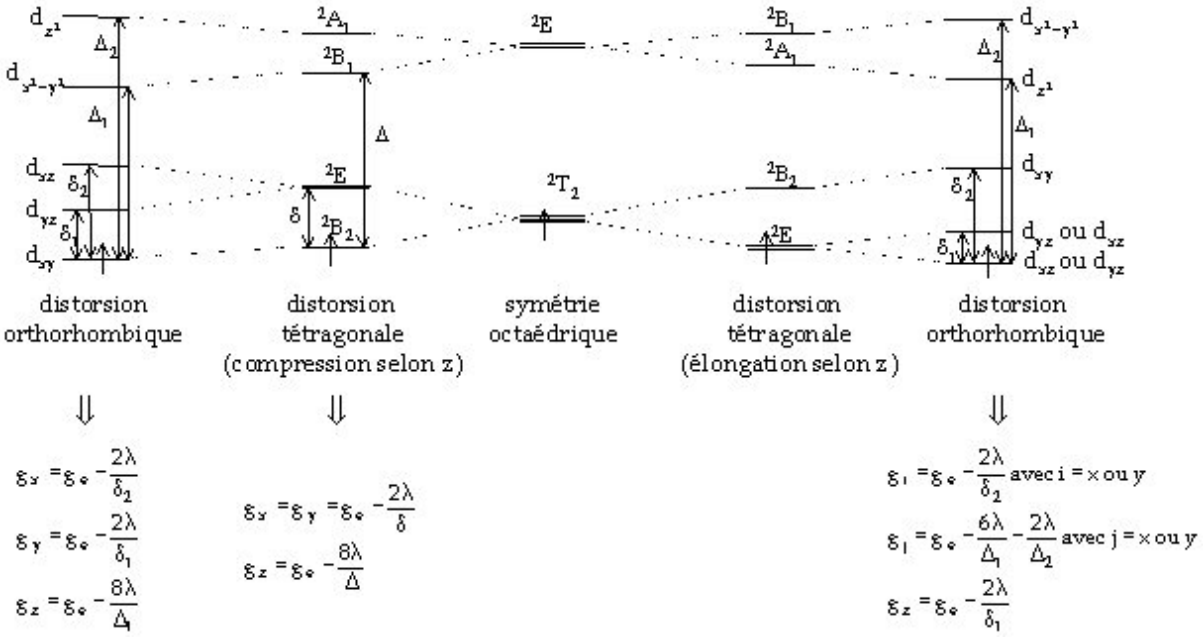


Figure VI.31 : Diagramme des niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} en fonction de la symétrie de son site. Dans les cas où la symétrie permet l'observation d'un signal RPE, les expressions théoriques des facteurs g associés sont indiquées [22]. λ représente la constante de couplage spin-orbite, égale à 154 cm^{-1} pour l'ion Ti^{3+} libre.

Le moment angulaire effectif total L pour ces termes est nul, si bien que le facteur g attendu est 2 (plus exactement g_e=2,0023), d'après la formule de Landé (équation (VI.2), où S est le moment cinétique intrinsèque et J=L+S le moment cinétique global). Cependant, le plus souvent, sont observées de légères déviations à g_e résultant du mélange, par le couplage spin-orbite, de l'état fondamental $|0\rangle$ avec des états excités $|n\rangle$. Cet effet, traité selon un calcul de

perturbation au 2nd ordre, aboutit à la formule générale des composantes principales g_i (i= x, y, z) du tenseur g donnée par l'équation (VI.3), où λ est la constante de couplage spin-orbite et $|0\rangle$ ($|n\rangle$), E_0 (E_n) la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental (excité). Appliquées à un ion d^1, les expressions théoriques des facteurs g suivant la symétrie du site sont indiquées dans la Figure VI.31 ainsi que les diagrammes des niveaux d'énergie associés pour des distorsions le long d'un axe C_4 suivie d'une distorsion de plus basse symétrie.

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \textbf{(VI.2)}$$

$$g_i = g_e - 2\lambda \sum_n \frac{\langle 0|L_i|n\rangle\langle n|L_i|0\rangle}{|E_n - E_0|} \quad \textbf{(VI.3)}$$

Ainsi, si le champ cristallin Δ et les distorsions (δ) sont faibles, les écarts des facteurs g à g_e sont importants. Par ailleurs, le mélange des orbitales s'effectuant avec des niveaux vides, la constante de couplage spin-orbite est positive, conduisant à des facteurs g inférieurs à g_e.

➢ *La relaxation spin-réseau*

La détection du signal RPE des ions Ti^{3+} dépend fortement de la valeur du temps de relaxation spin-réseau T_1. La valeur de ce dernier est fonction de la distorsion du site et de la température.

o Effet de la distorsion du site

Lorsque l'électron occupe un niveau dégénéré (cas de l'élongation tétragonale de la Figure VI.31) ou quasi-dégénéré (orbitales d'énergie voisine), le temps de relaxation T_1, reflétant la durée de vie δt de l'état de spin, est très court en raison du couplage spin-orbite. Or, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg $\delta(\Delta E) \times \delta t \approx \hbar$, un T_1 court, engendre alors une grande incertitude sur les niveaux Zeeman δ(ΔE) et donc sur la position en champ de la transition ν, conduisant ainsi à un élargissement 'par temps de vie' du signal, voire à sa disparition [23]. Par conséquent, lorsque la distorsion des octaèdres est faible ou dans le cas de l'élongation tétragonale, les signaux des ions Ti^{3+} ne sont pas observables à l'exception des très basses températures, comme cela est illustré par la suite.

o Evolution en fonction de la température

La relaxation spin-réseau est le résultat de trois mécanismes dont la dépendance en température engendre l'évolution du temps T_1 donnée par l'équation (VI.4) [24, 25], où ΔE_e est l'énergie du niveau excité le plus proche et a, b, c et n (=7 ou 9) des constantes. Les trois termes de cette équation résultent des processus direct (aT), Raman (bT^n) et Orbach (terme en exponentielle), respectivement.

$$\frac{1}{T_1} = aT + bT^n + c\Delta E_e{}^3 \exp\left(-\frac{\Delta E_e}{kT}\right) \quad \textbf{(VI.4)}$$

Le processus direct décrit l'échange du quantum RPE d'énergie ΔE avec les vibrations (phonons) du réseau de même énergie (Figure VI.32). Ce couplage spin-phonon est induit par une modulation du champ cristallin qui interagit avec les modes vibrationnels du réseau. Ce processus domine la relaxation à très basse température. Le second processus Raman, appelé aussi processus à deux-phonons, implique l'absorption d'un phonon d'énergie δ_1 faisant intervenir un état virtuel et l'émission simultanée d'un phonon d'énergie $\delta_2 = \delta_1 + \Delta E$, associée au basculement de spin (Figure VI.32). Ce processus est plus efficace que le premier car ils concernent l'ensemble des phonons du réseau et pas seulement ceux d'énergie ΔE. Le dernier mécanisme Orbach repose sur une transition vers un niveau réel excité de l'espèce considérée induite par l'absorption d'un phonon et sur l'émission d'un autre phonon dont l'énergie est supérieure de ΔE par rapport à celle du phonon précédent (Figure VI.32). Il représente le processus le plus important pour les ions Ti^{3+}, notamment à haute température [16, 17]. Ainsi, d'après la dépendance en température de ces processus (équation (VI.4)), le temps de relaxation T_1 augmente lorsque la température diminue. Par conséquent, lorsque l'éclatement des orbitales t_{2g} du titane est faible, c'est à dire à faible distorsion de site, le signal peut être néanmoins observé à très basse température.

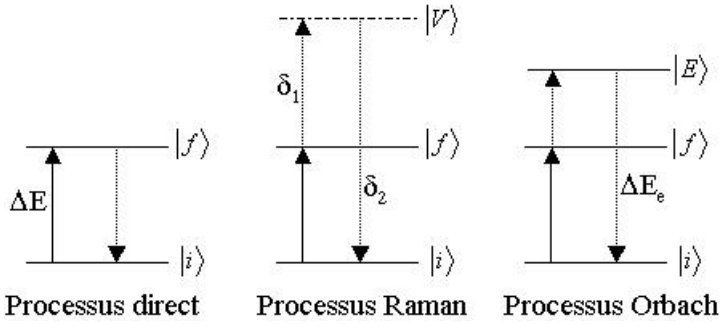


Figure VI.32 : Les différents processus de relaxation. V et E indiquent les états virtuel et réel, respectivement. Les transitions RPE sont indiquées par les flèches pleines alors que celles relatives aux phonons par des pointillés.

Ainsi deux caractéristiques des signaux permettent de déterminer la distorsion du site occupé par les ions Ti^{3+}: le facteur g et la température d'observabilité des signaux des ions Ti^{3+}. Plus la distorsion est importante, plus le signal est observable à haute température (temps de relaxation T_1 long) et plus les facteurs g sont proches de celui de l'électron libre.

Par conséquent, d'après la température d'observabilité des différents signaux E_0, E_1, E_2, E_3 (Tableau VI.6), la distorsion des sites dans lesquels sont localisés les ions Ti^{3+} suit l'ordre suivant : $E_0 < E_2 < E_1 \approx E_3$. Par contre, l'exploitation des facteurs g est plus délicate car l'axe principal du tenseur g ne peut pas être déterminé pour des spectres RPE de poudre. Or, l'ordre des niveaux d'énergie et donc les expressions théoriques des facteurs g donnés par la Figure VI.31, correspondent à un axe principal le long d'une direction Ti-O, ce qui n'est pas

toujours le cas comme nous le verrons par la suite. De plus, nos signaux ont été le plus souvent simulés par deux jeux de paramètres différant par l'ordre des facteurs g. Enfin, la distorsion de ces sites ne peut pas être extrapolée à partir de celle des sites normaux des ions titane de la structure (symétrie C_s, Figure VI.35) que nous qualifierons plutôt de compression selon l'axe z d'après les distances B-O (Figure VI.35), car les irradiations électroniques peuvent modifier de manière relativement importante l'octaèdre natif (déplacements atomiques...). Néanmoins, ces valeurs de facteurs g des centres E_1, E_2 et E_3 indiquent une hiérarchie des distorsions des sites semblable à celle déduite de la température d'observabilité, quelles que soient les simulations choisies. Ce n'est pas le cas du signal E_0. En effet, les facteurs g du signal E_0 sont très proches de ceux du signal E_1 alors que sa température d'observabilité est très faible. Le cas du signal E_0 montre donc que les facteurs g ne sont pas les meilleurs paramètres pour indiquer le degré de distorsion d'un site, ceux-ci dépendant aussi de la nature des orbitales concernées.

II.3.1.2. Le signal E_2

Lors de notre étude RPE sur poudre, nous avons démontré que le signal E_2, favorisé par des irradiations électroniques de forte énergie, résulte de déplacements de baryum. De plus, malgré sa forme atypique, ce signal est indiscutablement attribuable à des ions Ti^{3+}. Néanmoins, deux simulations avec différents facteurs g reproduisent parfaitement ce signal de poudre, et l'axe de la distorsion principale du site dans lesquels sont localisés ces ions Ti^{3+} n'a pas pu être déterminé. Par conséquent, la nature exacte de leur environnement ne peut pas être déduite du spectre RPE de poudre. C'est pourquoi nous avons aussi caractérisé les effets des irradiations électroniques sur des monocristaux de hollandite de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. En effet, la dépendance du facteur g en fonction de l'orientation du monocristal par rapport à la direction du champ magnétique, comme nous le verrons par la suite, permet d'accéder de manière univoque aux valeurs et aux directions propres du tenseur g. En effet, un spectre de poudre résulte de la superposition des raies de résonance de chaque grain orienté de manière quelconque par rapport à la direction du champ magnétique, auxquelles correspondent par conséquent une valeur de facteur g comprise entre les valeurs principales g_x, g_y, g_z (ou encore $g_\perp$ et $g_{//}$), comme l'illustre la Figure VI.33 ou l'Annexe VII. Ainsi, les informations relatives à l'orientation du site par rapport aux axes cristallographiques, et même l'unicité de la simulation d'un signal, sont perdues sur une poudre.

- *Détermination du facteur g*

Les monocristaux de hollandite se présentent sous la forme d'aiguilles allongées selon l'axe cristallographique c de la structure avec des faces naturelles d'indexation (100) et (110) (Figure III.29 du chapitre III). Ainsi en repérant une face (110) et l'axe c, nous avons étudié 3

plans différents dont deux contiennent l'axe c et une direction de type [-110], le troisième étant perpendiculaire à l'axe c.

Tout d'abord, comme l'illustre la Figure VI.33, le signal principalement observé sur les monocristaux irradiés par des électrons d'énergie 1,5 MeV à une fluence de 5,8. 10^{18} cm^{-2}, correspond bien au signal E_2 observé sur les céramiques irradiées. En effet, ce signal décrit l'ensemble des valeurs de champ magnétique sur lequel s'étend le signal E_2 de la poudre irradiée, selon l'orientation du champ magnétique par rapport au monocristal.

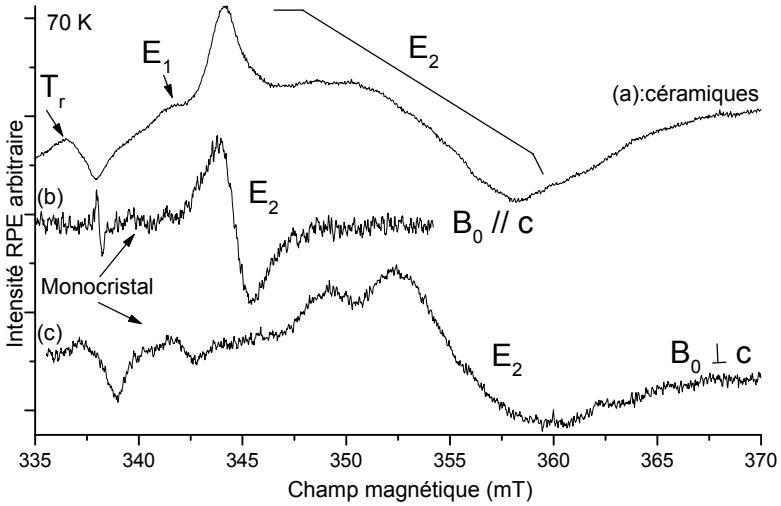


Figure VI.33 : Spectres typiques des céramiques et des monocristaux irradiés E=1,5 MeV F=5,8. 10^{18} cm^{-2} (T=70 K, ν=9,482 GHz).

La variation de la position de ce signal montre, en premier lieu, qu'un seul site est occupé par ces ions Ti^{3+} car le signal reste unique pour toutes les orientations du champ. De plus, l'évolution du carré du facteur g (g^2) selon ces 3 plans révèle que la symétrie du site est axiale (Figure VI.34).

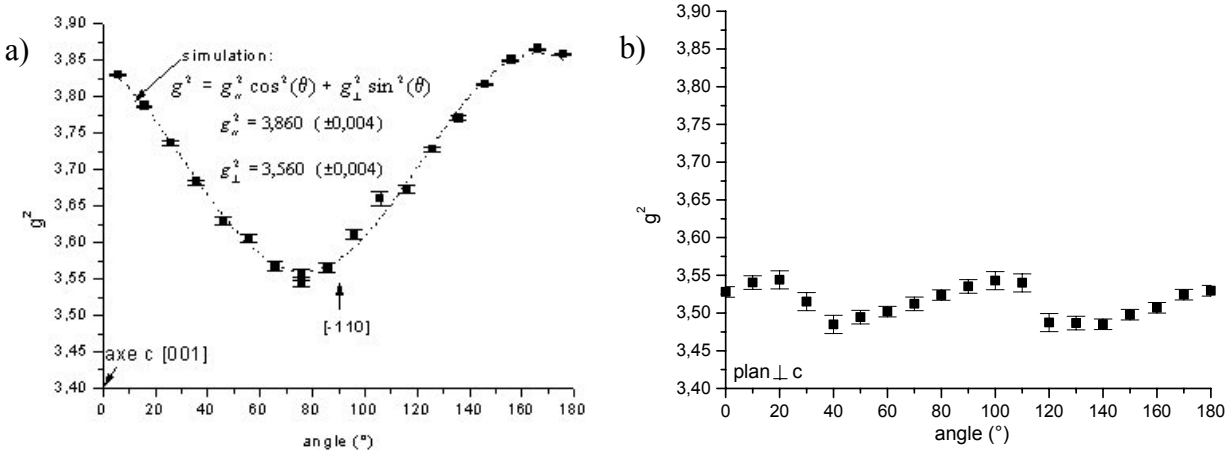
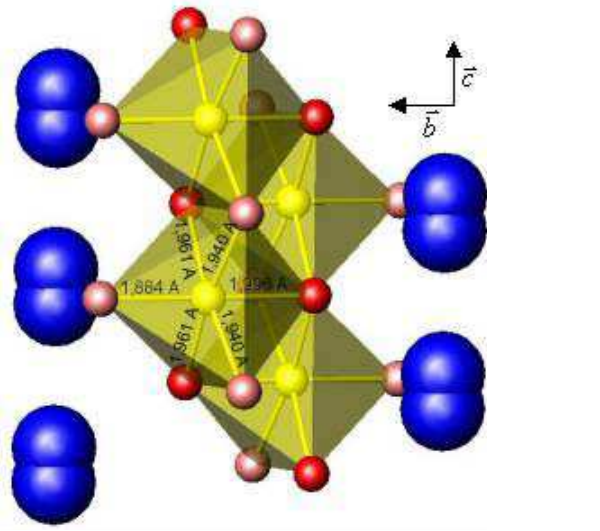


Figure VI.34 : Variations angulaires de g^2 du signal E_2 pour un monocristal irradié E=1,5 MeV et F=5,8. 10^{18} cm^{-2}, dans un plan contenant (a) ou perpendiculaire (b) à l'axe c, à 10K.

En effet, la variation de g^2 est quasi-nulle dans le plan perpendiculaire à l'axe c (Figure VI.34b), par comparaison avec le plan contenant l'axe c (Figure VI.34a), exception faite de quelques oscillations résultant du fait que le champ magnétique n'est probablement pas rigoureusement dans le plan en raison d'une non-planéité de la surface du monocristal. Le signal E_2 possède une symétrie quasi-axiale alors que le site des ions titane (Ti^{4+}) de la structure est orthorhombique (Figure VI.35). Par ailleurs, la symétrie du site étant axiale et la température d'observabilité de ce signal élevée (170K), la distorsion du site résulte alors d'une forte 'compression' selon l'axe z, d'après nos considérations précédentes (Figure VI.31, Figure VI.36).



Distances Ti-O
Ti-O(1) : 1,996 Å; 1,961 Å (X2)
Ti-O(2) : 1,884 Å; 1,940 Å (X2)

Figure VI.35 : Vue de la structure de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ selon l'axe c, déduite de l'affinement de la structure moyenne (paragraphe I du chapitre IV).

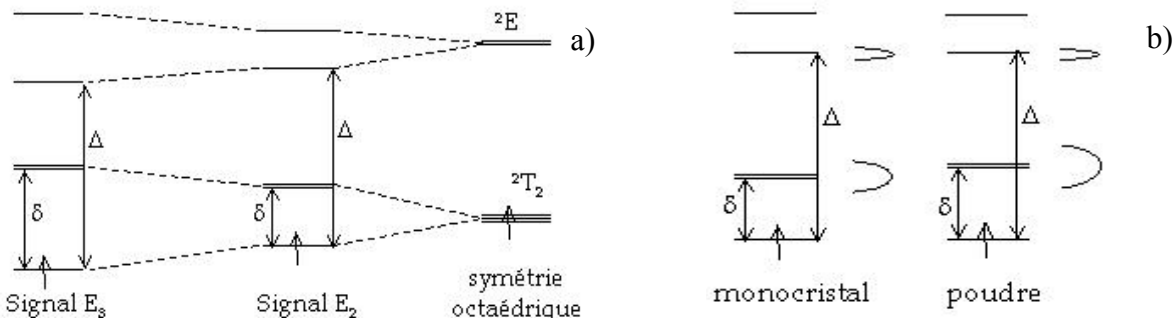


Figure VI.36 : Comparaison de la distorsion des sites des ions Ti^{3+} associés aux signaux E_2 et E_3 des monocristaux (a) et relatifs aux signaux E_2 observés sur monocristal ou poudre (b). La largeur des raies est également schématisée (∩) (b).

Par ailleurs, pour une symétrie axiale, la dépendance angulaire de g^2 de formule générale donnée par l'équation (VI.5), se décrit par l'équation (VI.6), où l, m et n sont les cosinus directeurs du champ magnétique avec les directions principales x, y et z du facteur g, $g_{//}=g_z$, $g_\perp=g_x=g_y$ et θ l'angle entre le champ magnétique et l'axe principal z du facteur g.

$$g^2 = g_x^2 \cdot l^2 + g_y^2 \cdot m^2 + g_z^2 \cdot n^2 \qquad [26, 27] \qquad \textbf{(VI.5)}$$

$$g^2 = g_{//}^2 \cdot \cos^2(\theta) + g_\perp^2 \cdot \sin^2(\theta) \qquad [27] \qquad \textbf{(VI.6)}$$

A partir de cette expression (VI.6), sont alors extraits les facteurs g du signal E_2 (Figure VI.34 a) indiqués dans le Tableau VI.7. Ces derniers sont très proches de la simulation SA du signal E_2 sur poudre (Tableau VI.6, Figure VI.18 b), ce qui permet d'éliminer la seconde simulation SB. Néanmoins, la valeur de $g_\perp$ obtenue pour le monocristal est légèrement inférieure à celle de la simulation SA, cette différence sera discutée par la suite.

Tableau VI.7 : Comparaison des facteurs g et des largeurs ΔB (mT) des signaux E_2 et E_3 observés sur les monocristaux et sur les céramiques.

Signaux		g_x	g_y	$g_z=g_c$	ΔB_x	ΔB_y	ΔB_z
E_2	poudre	1,898	1,898	1,965	7	7	1,5
	monocristal	1,887	1,887	1,965	4,75	4,75	1,87
E_3	poudre (site majoritaire)	1,9805	1,9774	1,9586	0,75	2,6	2,15
	monocristal	1,979	1,979	1,956	1,3	1,3	2,4

Par ailleurs, l'axe z du tenseur g est ainsi déterminé comme étant l'axe c de la structure, les axes x et y étant dans le plan (001). L'axe z est donc dirigé selon les liaisons Ti-Ti de la structure (Figure VI.35) et non selon les liaisons Ti-O. D'après notre étude de la structure de bande de la hollandite (Figure IV.36, paragraphe II du chapitre IV), les orbitales cristallines constituant le bas de la bande de conduction, de caractère essentiellement titane, sont fortement dispersives selon la direction de l'axe c, suggérant une interaction titane-titane résultant vraisemblablement du fait que le long de c les octaèdres sont liés par arêtes. De plus, dans l'oxyde de gallium Ga_2O_3 dopé titane, possédant une structure relativement similaire à la hollandite [28], le signal des ions Ti^{3+} est caractérisé par un axe principal de direction parallèle à l'axe b (structure monoclinique) correspondant à celle de l'enchaînement des octaèdres de Ga et de Ti par arêtes [29]. De fortes interactions Ga-Ga/Ti selon l'axe b sont également démontrées par une forte anisotropie de la dispersion de la bande de conduction selon cette direction [29]. Néanmoins dans le cas du rutile, dont la structure de la hollandite est dérivée (Figure VI.37, Annexe II [28]), les signaux des ions Ti^{3+} de substitution (présents en faible quantité dans les sites Ti^{4+}) sont caractérisés par $g_\perp<g_{//}$, avec l'axe principal du tenseur g selon la direction [110] (ou [-110], correspondant à l'axe a ou b de la structure hollandite) bien que l'axe c corresponde également la direction de l'enchaînement des octaèdres par les arêtes [30-32] (valable aussi pour des impuretés en substitution [33-35]). Par contre, les signaux associés aux ions Ti^{3+} en position interstitielle dans le rutile possèdent des facteurs g tels que $g_\perp>g_{//}$ avec la direction de l'axe principal selon c [32, 36-38]. Comme l'illustrent la Figure VI.37 et la Figure VI.35, les octaèdres (sites de substitution) occupés par les ions titane sont très différents entre la hollandite et le rutile, ce qui n'est pas le cas des sites interstitiels. Or, comme les irradiations électroniques que nous avons effectuées sur le rutile n'ont pas conduit à la formation du signal E_2 (Figure AVI.1 de l'Annexe VI), nous pouvons en déduire que les ions Ti^{3+} associés à ce signal ne sont vraisemblablement pas localisés dans les sites interstitiels de la hollandite. De plus, la détection du signal E_2 pour les hollandites irradiées par des rayons γ ou X (paragraphe II.2.3), ne pouvant générer que de faibles

déplacements atomiques, confirment que le signal E_2 n'est pas attribuable à des ions Ti^{3+} interstitiels. Ainsi, la comparaison avec les octaèdres du rutile semble relativement limitée, exception faite que l'axe c peut aussi être l'axe principal du tenseur g pour les sites interstitiels. Par conséquent, la direction principale z selon l'axe c du tenseur g du signal E_2 observée sur la hollandite irradiée peut simplement s'expliquer par des interactions Ti-Ti. D'après la structure de bande, le bas de la bande de conduction est caractérisé par des liaisons Ti-O non liantes et Ti-Ti légèrement liantes. Par conséquent, le piégeage d'un électron entraîne une diminution de la distance Ti-Ti, renforçant ainsi les interactions Ti-Ti et justifiant de la déformation du site par une distorsion de type compression selon z (c'est à dire selon c). Il n'est donc pas nécessaire d'envisager des défauts tels que des lacunes de titane (qui auraient été localisées le long de la direction c) pour justifier de la formation de ce signal.

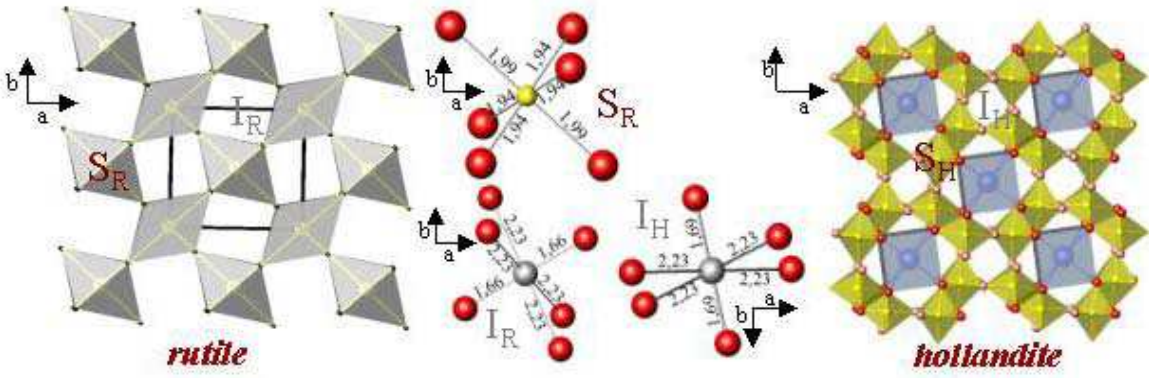


Figure VI.37 : Comparaison des sites octaédriques de substitution (S) ou interstitiels (I) du rutile (R) et de la hollandite (H).

Par ailleurs, le signal E_2 résultant du piégeage d'un électron est aussi associé à des déplacements de baryum. Or, un environnement riche en baryum des ions titane (Ti^{4+}) possède un excès de charge positive qui peut être compensé par le piégeage d'un électron sur les ions Ti^{4+} pour former des ions Ti^{3+}. **C'est pourquoi, nous attribuons le signal E_2 à des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en baryum**. De tels environnements existent probablement sur les échantillons natifs, étant donné la distribution de la répartition des ions baryum dans la structure (paragraphe I du chapitre IV). Par conséquent, de simples excitations électroniques, telles celles induites par les irradiations X (Figure VI.25), peuvent former ce signal, en faible intensité, par simple 'décoration' de défauts préexistants. Néanmoins, la formation de ce défaut en grande quantité requiert des déplacements atomiques de baryum, comme le montrent les effets des irradiations électroniques (Figure VI.20).

Pour confirmer cette attribution, le signal E_2 observé sur les monocristaux est comparé avec celui des céramiques.

➢ *Comparaison avec le signal E_2 observé sur poudre*

Pour cela, des monocristaux irradiés ont été réduits en poudre par broyage et leur spectre RPE a été enregistré. Comme l'illustre la Figure VI.38, le spectre est tout à fait

semblable à celui des céramiques (E=1,5 ou 2,5 MeV), en terme de position en champ, de largeur et d'intensité relative, avec néanmoins une allure 'saccadée' résultant d'un nombre plus faible de cristallites par rapport à une céramique (statistique d'orientation des grains plus grande dans ce cas). La concentration de spins dans les cristaux broyés est 2,6. 10^{17} spins cm^{-3}, c'est à dire très similaire à celle déterminée sur la céramique irradiée dans les mêmes conditions (3,3. 10^{17} spins cm^{-3}). **Par conséquent, le défaut associé au signal E_2 est une espèce Ti^{3+} de volume** car les monocristaux possèdent un rapport surface/volume très faible par comparaison avec la céramique. En effet, si les défauts étaient préférentiellement formés à la surface des grains de la hollandite, leur concentration aurait dû être beaucoup plus grande pour les céramiques, ce qui n'est pas la cas.

D'autre part, le broyage des monocristaux irradiés conduit à une augmentation de $g_\perp$ et de la largeur de raie $\Delta B_\perp$ pour le signal E_2 par rapport aux valeurs déterminées pour les monocristaux. (Figure VI.38).

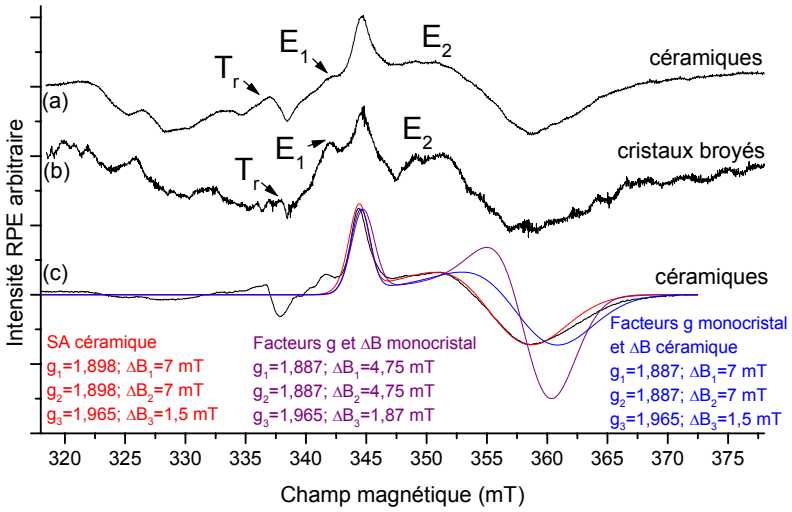


Figure VI.38 : Spectres des céramiques (a) et des monocristaux broyés (b) irradiés E=1,5 MeV et F=5,8 10^{18} cm^{-2} et différentes simulations du signal E_2 de la céramique irradiée E=2,5 MeV et F= 4,8 10^{18} cm^{-2} (T=70K, P=20 mW, MA=0,01-0,5mT, ν=9,482 GHz).

En effet, si nous tentons de simuler les signaux de poudre à l'aide des paramètres du signal E_2 du monocristal (Tableau VI.7), l'intensité relative de la partie perpendiculaire par rapport à la composante parallèle est trop importante par rapport à celle des spectres expérimentaux (Figure VI.38). Il est dans ce cas nécessaire de considérer les largeurs extraites de la simulation du signal E_2 pour les céramiques pour reproduire les bonnes intensités relatives (Figure VI.38). Néanmoins, subsiste alors un décalage de la position en champ de la composante perpendiculaire correspondant à une plus faible valeur de $g_\perp$ dans le monocristal. Ainsi, le broyage des monocristaux modifie le facteur g et la largeur de la partie perpendiculaire du signal E_2 selon le schéma de la Figure VI.36b ($\delta_{poudre} > \delta_{monocristal} \rightarrow g_\perp(poudre) > g_\perp(monocristal)$). Nous allons montrer par la suite, grâce à l'étude de ce signal en

température, que ces modifications résultent essentiellement d'une augmentation du désordre dans les poudres par rapport au monocristal.

➢ *Evolution du signal E_2 avec la température*

Tout d'abord, les composantes parallèle et perpendiculaire du signal E_2 disparaissent, toutes deux, à 210K (Figure VI.39), suggérant un temps de relaxation T_1 similaire, ce qui est également confirmé par une saturation en fonction de la puissance micro-onde semblable. Toutefois, ces deux composantes possèdent tout de même un comportement relativement différent avec la température. En effet, $g_{//}$ et la largeur de raie $\Delta B_{//}$ restent constants avec la température (Figure VI.39 et Figure VI.40) alors que $g_\perp$ augmente très nettement (Figure VI.40) tandis que la largeur de raie $\Delta B_\perp$ diminue (Figure VI.41a). L'évolution du signal avec la température correspond ainsi plutôt à une diminution de son intensité plutôt qu'à une augmentation de sa largeur. Cette évolution du signal E_2 est également observée sur les céramiques (Figure VI.40). Par conséquent, le champ cristallin Δ du site (associé à $g_{//}$) n'évolue pas avec la température tandis que la distorsion δ des orbitales t_{2g} (relative à $g_\perp$) augmente avec la température (Figure VI.31).

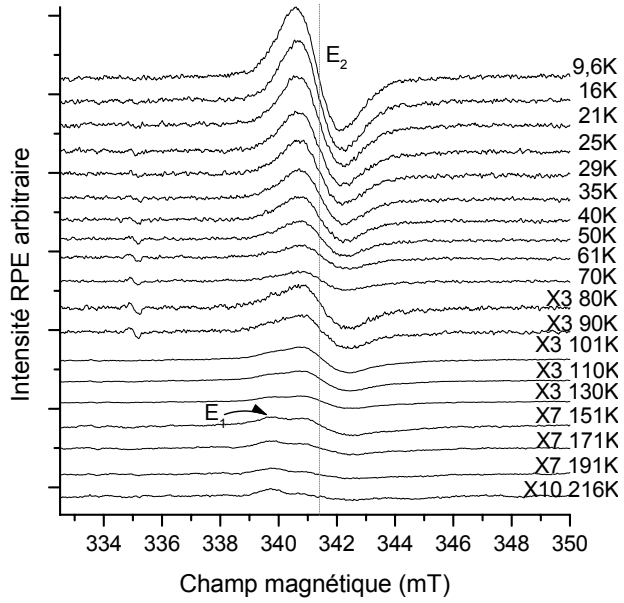


Figure VI.39 : Evolution du signal E_2 du monocristal irradié E=1,5 MeV et F=5,8 10^{18} cm^{-2}, avec la température lorsque B_0 est parallèle à l'axe c (P=3,1. 10^{-3} mW, MA=0,4mT, ν=9,396 GHz).

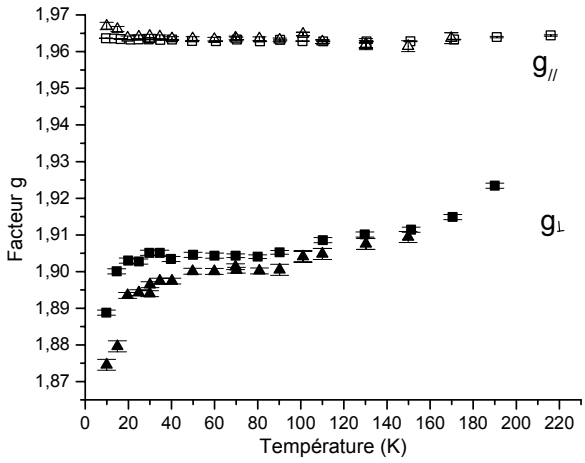


Figure VI.40 : Evolution des facteurs $g_{//}$ et $g_\perp$ des signaux E_2 observés sur la céramique irradiée E=1 MeV et F=8,7 10^{18} cm^{-2} (▲) et sur le monocristal irradié E=1,5 MeV F=5,8 10^{18} cm^{-2} (■).

L'évolution du signal des ions Ti^{3+} avec la température peut résulter de plusieurs phénomènes:

➢ *L'élargissement par temps de vie*. En effet, l'augmentation de la température engendre la diminution du temps de relaxation spin-réseau T_1 et par conséquent l'augmentation de la largeur du signal, d'après le principe d'Heisenberg (paragraphe II.3.1.1.).

➢ *La dilatation du matériau.* Elle engendre une modification des éclatements cristallins et donc des facteurs g.

➢ *Les effets dynamiques.* Ils peuvent caractériser le mouvement de l'électron d'un site à l'autre ou un saut de lacune entre deux positions (1 et 2) d'un même site, par exemple. Si nous considérons le dernier cas, chaque configuration est alors caractérisée par une raie de résonance située à ν_1 ou ν_2, respectivement, si la fréquence d'échange ν_e entre les deux positions est inférieure à $|\nu_1-\nu_2|$. Par contre, lorsque ν_e augmente et devient égale à $|\nu_1-\nu_2|$, les deux raies fusionnent pour donner naissance à une raie unique large. Cette raie s'amincit et devient lorentzienne et isotrope quand ν_e est supérieure à $\nu_1-\nu_2$ [23, 39, 40]. Ce processus étant thermiquement activé, la fréquence ν_e augmente avec la température, ce qui permet d'observer les différents stades cités précédemment.

➢ *La distribution des facteurs g*. Si nous considérons une distribution de $g_\perp$ et donc une distribution de la distorsion δ du site, le signal E_2 constitue une enveloppe de raies de résonance caractérisées également par des temps de relaxation T_1 différents (paragraphe II.3.1.1.). Ainsi, l'augmentation de la température engendre tout d'abord la disparition par élargissement par temps de vie des signaux relatifs à des T_1 courts, c'est à dire de faible distorsion et donc de $g_\perp$ relativement faibles. Par conséquent, l'enveloppe s'amincit avec une augmentation de $g_\perp$ moyen lorsque la température augmente.

Il est possible de trancher parmi tous ces mécanismes en examinant la corrélation entre le facteur g et la largeur de raie. La Figure VI.41a représente l'évolution de $g_\perp$ en fonction de la largeur de raie $\Delta B_\perp$ du signal E_2 en fonction de la température à une orientation donnée et la Figure VI.41b montre l'évolution du facteur g en fonction de la largeur de raie lors des variations angulaires à 10K. Les deux figures révèlent une forte corrélation du facteur g avec la largeur de raie. Cette corrélation est caractéristique d'un important désordre de champ cristallin impliquant une distribution des facteurs g. En effet, la largeur de raie résulte de deux contributions, la largeur intrinsèque ΔB_0 indépendante de la fréquence ν et une largeur inhomogène ΔB_ν pouvant résulter, en autres, d'une distribution de champs magnétiques locaux B_{loc} liée à une dispersion des facteurs g résultant du désordre de champ cristallin [23, 41, 42] (équation (VI.7) et (VI.8)). L'évolution du signal E_2 avec la température étant caractérisé par une augmentation de $g_\perp$ alors que $g_{//}$ reste constant (Figure VI.40), le désordre ou encore la dispersion de la distorsion du site est essentiellement selon l'axe c (axe de la distorsion δ des orbitales t_{2g}), que ce soit dans le monocristal ou dans la poudre. Un tel désordre peut résulter du désordre de la répartition des ions Al^{3+} ou Ti^{4+} dans les octaèdres voisins.

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot B_{loc} \qquad \textbf{(VI.7)}$$

$$\Delta B_\nu = 2 \cdot \Delta B_{loc} = -2 \cdot \frac{h\nu}{\beta \cdot g^2(\theta)} \cdot \Delta g(\theta) \qquad \textbf{(VI.8)}$$

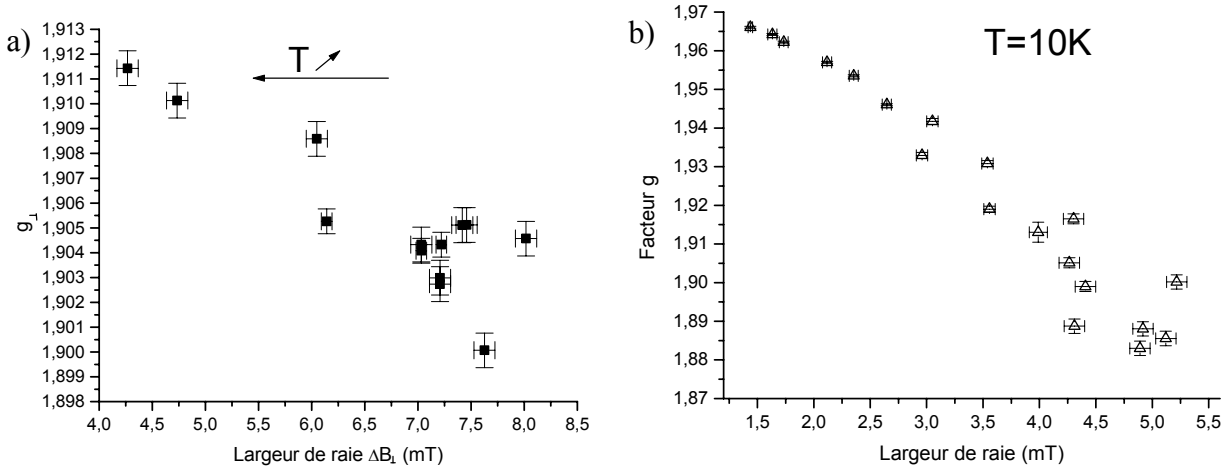


Figure VI.41 : Evolution du facteur g du signal E_2, détecté sur le monocristal irradié E=1,5 MeV et F=5,8. 10^{18} cm^{-2}, en fonction de sa largeur, lors de l'étude en température avec B_0 perpendiculaire à l'axe c (a) ou lors de la variation angulaire à 10K dans un plan contenant l'axe c (b).

Ainsi, seul le désordre, c'est à dire la distribution de facteurs g, peut décrire l'évolution du signal E_2 avec la température. Si nous considérons les autres mécanismes possibles évoqués plus haut, la diminution de la largeur du signal E_2 avec la température (Figure VI.41a) élimine l'élargissement par temps de vie et la valeur constante de $g_{//}$ (donc du champ cristallin) (Figure VI.40) élimine l'effet de la dilatation de la structure. Par ailleurs, si le phénomène responsable de cette évolution est dû à des effets dynamiques, cela impliquerait que le signal E_2 disparaît avant sa symétrisation. Dans cette perspective, le signal isotrope serait caractérisé par un facteur g_{moyen} de 1,91, d'après les valeurs extraites de l'étude du monocristal (Tableau VI.7). Or cette valeur est déjà atteinte par $g_\perp$ avant la disparition du signal E_2.

Ainsi, nous pouvons attribuer le signal E_2 à des ions Ti^{3+} localisés dans un site de symétrie axiale selon l'axe c, cette direction correspondant à des directions Ti-Ti. L'environnement de ces ions Ti^{3+} est enrichi en ions baryum. Le signal E_2 est aussi associé à un important désordre selon l'axe c résultant probablement de la répartition plus ou moins aléatoire des ions Al^{3+} et Ti^{4+} dans les octaèdres premiers voisins.

II.3.1.3. Le signal E_3

Rappelons que le signal E_3 a été observé pour des échantillons natifs synthétisés à partir d'un broyage fin du calcinat suivi d'un frittage relativement intense (1320°C pendant 96h) ou également pour des échantillons présentant initialement un signal Ti^{3+} de type E_0, irradiés par des électrons et traités thermiquement à température modérée (350 à 650°C) (Figure VI.42, Figure VI.26). Par conséquent, la formation de ce signal est clairement favorisée par les irradiations électroniques.

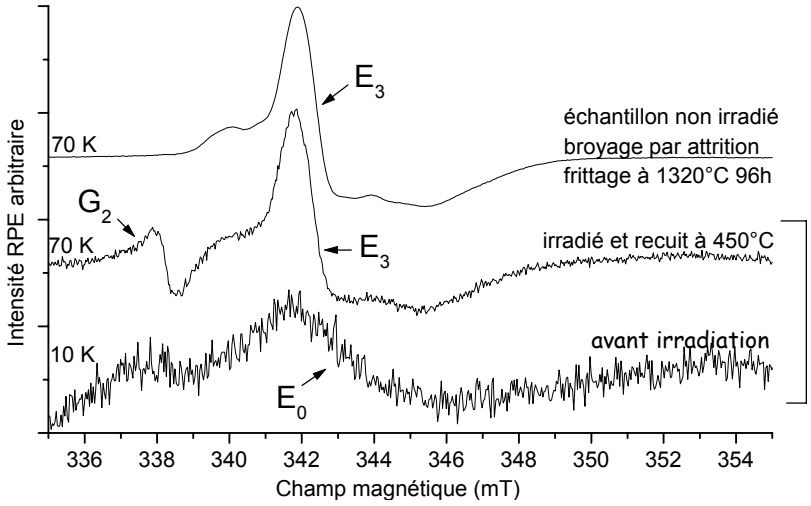


Figure VI.42 : Comparaison des signaux E_3 observés pour l'échantillon irradié et recuit présentant avant irradiation le signal E_0 et pour un autre échantillons natif (MA=0,2mT, ν=9,482 GHz).

D'après l'étude RPE sur poudre des échantillons natifs, ce signal peut être attribué à des ions Ti^{3+} de surface. Par ailleurs, pour simuler ce signal, il a été nécessaire de considérer la superposition de deux composantes (Figure VI.14b), l'une correspondant à un tenseur g de symétrie orthorhombique et la seconde à une symétrie axiale, avec dans les deux cas $g_{\perp} > g_{//}$. Néanmoins, nous pouvons nous interroger sur la pertinence de cette deuxième composante, celle-ci étant fortement dissimulée par la composante orthorhombique. Résulte-t-elle effectivement d'une seconde espèce résultant d'un environnement différent des ions Ti^{3+} ou d'un couplage hyperfin non résolu? Par ailleurs, l'axe principal du tenseur g n'a pas été non plus déterminé pour le signal E_3. Pour répondre à ces questions, nous avons étudié des monocristaux de hollandite de composition nominale $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Pour former le signal E_3, nous avons traité thermiquement ces monocristaux sous argon[4]. Nous n'avons pas choisi de l'étudier sur des monocristaux irradiés et traités thermiquement car le signal aurait été de trop faible intensité pour permettre une étude fiable étant donné la faible masse des monocristaux, la concentration de spins relative à ce signal étant 5 fois inférieure à celle du signal E_2 (Figure VI.28a).

- *Détermination des facteurs g*

Tout d'abord, le signal observé pour les monocristaux recuits sous argon correspond bien au signal E_3 des céramiques, comme nous pouvons le voir sur le spectre RPE des cristaux broyés présenté dans la Figure VI.45 (spectre d). D'autre part, les variations angulaires du carré du facteur g selon les 3 plans étudiés (2 contenant l'axe c et une direction de type [-110], le troisième étant perpendiculaire à l'axe c) montrent, à quelques faibles oscillations près, que la symétrie du site est axiale (Figure VI.43).

[4] Recuit à 1100°C pendant 6h avec une rampe de 6°C/min.

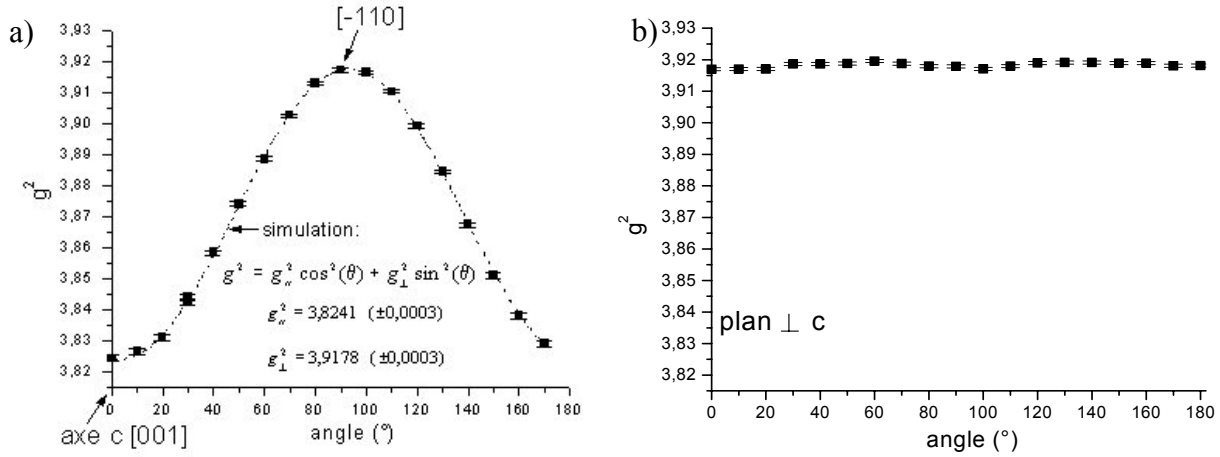


Figure VI.43 : Variations angulaires du carré du facteur g (g^2) du signal E_3 détecté pour le monocristal recuit sous argon à 10K dans un plan contenant (a) ou perpendiculaire (b) à l'axe c.

De plus, la température d'observabilité de ce signal est supérieure à 300K, ce qui implique que la distorsion du site est une compression selon z (Figure VI.31 et Figure VI.36). Les facteurs g sont extraits d'après l'expression de g^2 donnée par l'équation (VI.6) (Tableau VI.7). Ces derniers sont proches de ceux de la composante majoritaire orthorhombique du signal E_3 observée pour les céramiques (Tableau VI.7). Nous avons alors $g_{\perp}(E_3) > g_{\perp}(E_2)$, indiquant une distorsion δ axiale plus grande du site associé au signal E_3 (Figure VI.36a), en accord avec la différence de température d'observabilité des deux signaux E_2 et E_3 (Tableau VI.6). L'ordre des facteurs g, $g_{\perp} > g_{//}$, est aussi contraire à celui du signal E_2. Par contre, l'axe z du tenseur g reste l'axe c de la structure, comme pour le signal E_2. Par ailleurs, la corrélation entre le facteur g et la largeur de raie observée dans des variations angulaires (Figure VI.44) révèle aussi un certain désordre de champ cristallin, même pour le monocristal. Nous discuterons plus loin des différences et similitudes avec le signal E_2.

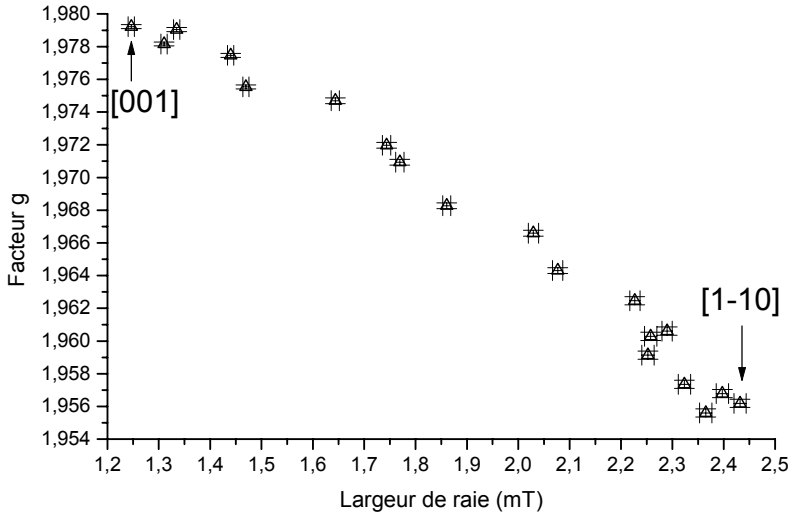


Figure VI.44 : Variation du facteur g du signal E_3 du monocristal recuit sous argon avec la largeur, lors de la variation angulaire dans un plan contenant l'axe c, à 10K.

➢ *Comparaison des signaux E_3 des monocristaux natifs, broyés et des céramiques*

Tout d'abord, la simulation du signal E_3 des céramiques à partir des facteurs g et des largeurs de raie du monocristal ne permet pas de reproduire la composante majoritaire (Figure VI.45, spectre b). Il s'est révélé absolument nécessaire de considérer les largeurs extraites de la simulation du signal E_3 sur poudre, particulièrement ΔB_2, pour retrouver une allure relativement similaire (Figure VI.45, spectre c). Cela implique que le désordre est plus important dans les céramiques que dans les monocristaux. Subsiste alors néanmoins un léger décalage de la position en champ de la partie perpendiculaire mais surtout de la partie parallèle (Figure VI.45, spectres a et c). De plus, l'épaulement du signal E_3 ne peut pas être reproduit par ces simulations.

Pourtant, le signal E_3 détecté pour les monocristaux broyés est très semblable à celui de la céramique (Figure VI.45, spectres a, d et e), notamment par la présence de l'épaulement mais aussi par sa position en champ. Pour simuler ce signal, il est également nécessaire d'introduire deux composantes dont les largeurs sont relativement proches de celles des céramiques (Figure VI.45, spectre e). De plus, il faut aussi considérer une symétrie orthorhombique pour la composante majoritaire. Par conséquent, le broyage des monocristaux engendre un changement de la largeur de raie de la composante majoritaire reposant essentiellement sur une diminution de ΔB_1 et une augmentation de ΔB_2, mais aussi une augmentation de $g_{//}$ ($=g_3$) et une légère différence entre g_1 et g_2. Ces évolutions résultent probablement d'une augmentation du désordre, d'après l'évolution du facteur g en fonction de la largeur de raie sur le monocristal (Figure VI.44).

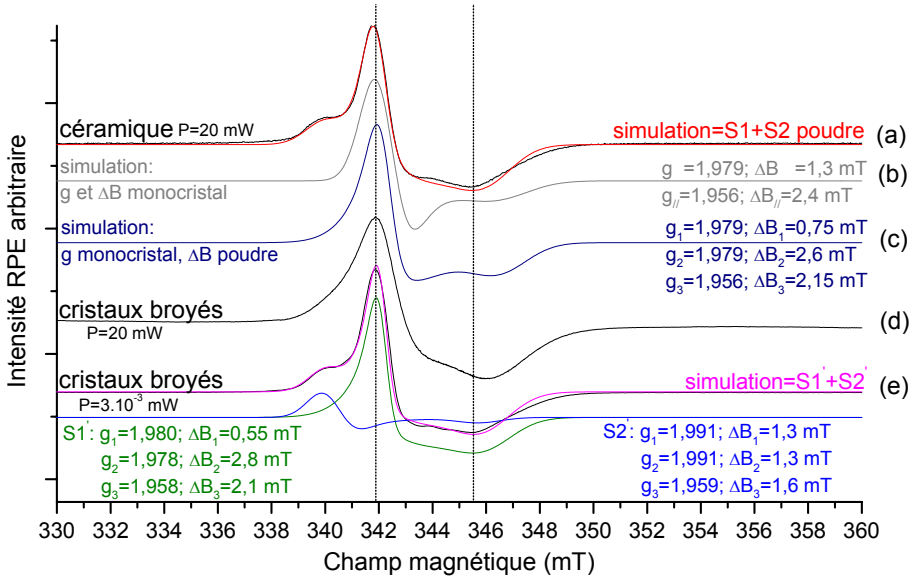


Figure VI.45 : Comparaison du signal E_3 et de ses simulations, observé sur les céramiques natives et sur les monocristaux broyés recuits sous argon (T=10K, MA=0,2mT, ν=9,482 GHz).

De plus, le broyage semble, au premier abord, générer la seconde composante, mais cette hypothèse va se révéler fausse par la suite car dans la simulation, nous n'avons pas encore considéré le rôle des raies satellites observées sur les spectres du monocristal (Figure VI.47). Par conséquent, les effets du broyage peuvent se résumer par le schéma de la Figure VI.46 représentant les diagrammes des niveaux d'énergie du centre E_3 d'un monocristal et d'une poudre.

Par ailleurs, la concentration de spins associée au signal E_3 observé sur les cristaux broyés est estimée à 6. 10^{18} cm^{-3}, appartenant ainsi à la gamme de concentration du signal E_3 détecté sur les céramiques (paragraphe I.1.2.2.). Néanmoins, cette comparaison ne permet pas d'en déduire que le signal E_3 est associé à des ions Ti^{3+} de volume car il résulte, dans un cas, d'un traitement réducteur du monocristal et dans l'autre d'un frittage sous air de la céramique. Par contre, son observation sur les céramiques dépendant principalement de la granulométrie du calcinat avant le traitement thermique (broyage manuel ou par attrition) suggère que le centre E_3 résulte d'**ions Ti^{3+} de surface ou très proches de la surface**.

➢ *Origine de la seconde composante du signal E_3*

Les spectres du monocristal présentent en effet des raies satellites en plus de la raie centrale (Figure VI.47), suggérant l'existence d'un couplage hyperfin avec un spin nucléaire non nul (I≠0).

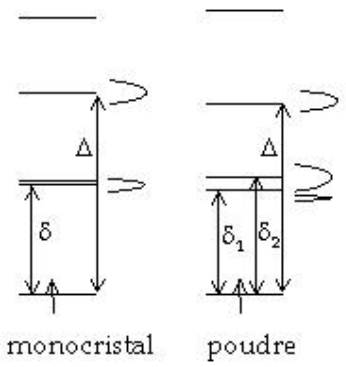


Figure VI.46 : Comparaison de la distorsion des sites des ions Ti^{3+} associés à la composante principale des signaux E_3 du monocristal et de la poudre. Les courbes en cloche représentent les largeurs de raie.

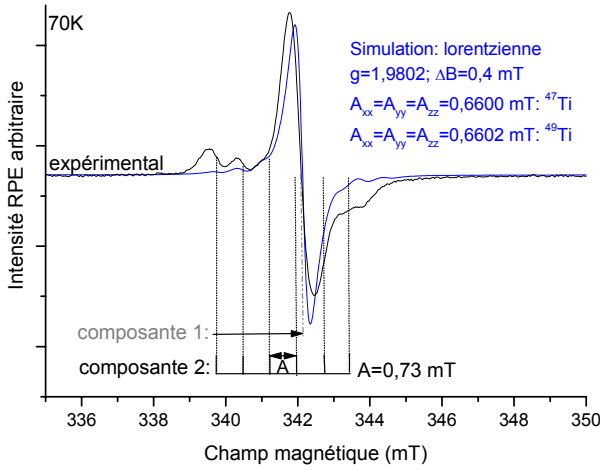


Figure VI.47 : Simulation du signal E_3 du monocristal en considérant les isotopes ^{47}Ti et ^{49}Ti (T=70K, P=0,3 mW, MA=0,2mT, ν=9,482 GHz). Schéma des deux sites pour l'hypothèse du couplage superhyperfin.

Cette attribution est confirmée par l'étude de la position de ces raies en fonction de l'orientation du cristal dans le champ magnétique (Figure VI.48). En effet, ces raies suivent globalement le déplacement de la raie centrale. Or si ces satellites résultaient de plusieurs sites caractérisés par des facteurs g différents, ces signaux auraient des évolutions angulaires

indépendantes. Par conséquent, ces raies sont induites par un couplage hyperfin, qui est par ailleurs relativement isotrope car l'éclatement entre les différentes raies dépend très peu de l'angle. Ce couplage peut résulter des isotopes à spin non nul du titane (^{47}Ti ou ^{49}Ti) ou d'un autre noyau (I≠0) de la matrice (couplage superhyperfin) (Tableau VI.8). **Ainsi, la seconde composante du signal E_3 observée sur les monocristaux broyés (ou céramiques) résulte d'un couplage hyperfin non résolu et non pas d'une variante minoritaire du centre E_3 correspondant à un site différent.**

Tableau VI.8 : Caractéristiques des noyaux à spin non nul de la matrice hollandite .

isotope	I	Abondance naturelle	g_n
^{47}Ti	5/2	7,4	-0,315390
^{49}Ti	7/2	5,4	-0,315477
^{27}Al	5/2	100	1,456601
^{135}Ba	3/2	6,59	0,55884
^{137}Ba	5/2	11,2	0,62515

Nous avons donc tout d'abord tenté de simuler le signal du monocristal en considérant les 3 isotopes du titane dans les proportions de leur abondance naturelle (^{48}Ti d'abondance naturelle 87,20 %, I=0 ; ^{47}Ti et ^{49}Ti : Tableau VI.8), avec les constantes de couplage A des isotopes ^{47}Ti et ^{49}Ti liées par la relation (VI.9).

$$\frac{A(^{47}\mathrm{Ti})}{A(^{49}\mathrm{Ti})} = \frac{g_n(^{47}\mathrm{Ti})}{g_n(^{49}\mathrm{Ti})} = 0{,}9997 \qquad \textbf{(VI.9)}$$

Cependant, malgré de nombreux essais de simulation, l'intensité relative des raies satellites par rapport à la raie centrale ne peut être reproduite (Figure VI.47). Nous avons également tenté de simuler le signal E_3 sur poudre. Comme l'illustre la Figure VI.49, les composantes relatives aux isotopes ^{47}Ti et ^{49}Ti présentent une contribution maximale à l'endroit de l'épaulement.

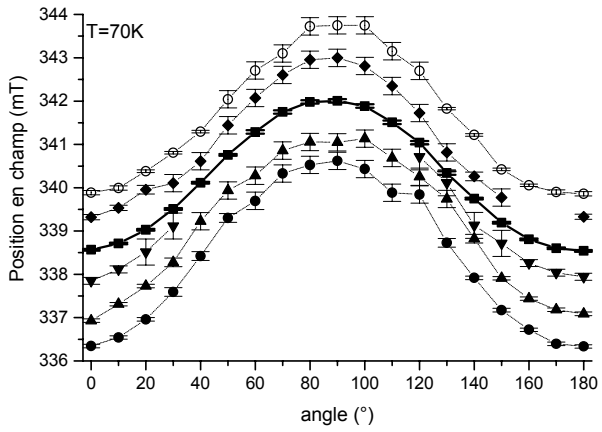


Figure VI.48 : Variations angulaires de la position en champ des satellites et de la raie centrale du signal E_3 du monocristal, à 70K dans un plan contenant l'axe c.

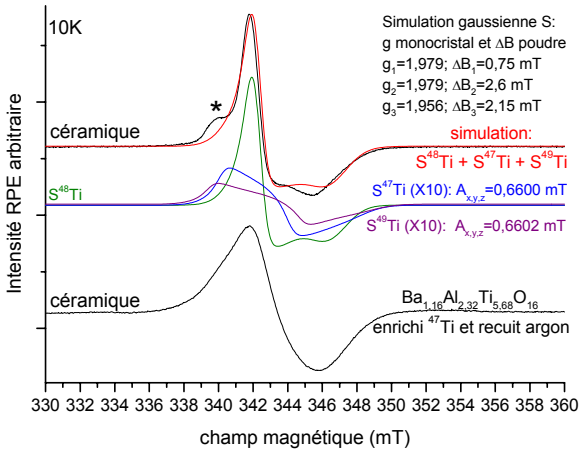


Figure VI.49 : Simulations du signal E_3 des céramiques en considérant les isotopes ^{47}Ti et ^{49}Ti ; spectre d'une hollandite enrichie en ^{47}Ti (T=10K, MA=0,2mT, ν=9,482 GHz).

Néanmoins, si l'on considère les abondances naturelles de ces isotopes, la simulation résultante ne présente pas d'épaulement (simulation rouge, Figure VI.49). Pour trancher définitivement sur cette hypothèse, le signal E_3 observé pour une hollandite volontairement enrichie en ^{47}Ti (65,8 % atomique du titane) et traitée sous argon dans les mêmes conditions que le monocristal, ne conduit pas à une augmentation de l'intensité de la seconde composante. Un élargissement du signal est par contre observé, indiquant que l'interaction hyperfine avec les isotopes du titane contribue à la largeur de raie, mais pas à la seconde composante du signal E_3 (Figure VI.49). Notons que cette conclusion n'est pas très étonnante car l'isotropie du couplage hyperfin est incompatible avec l'interaction hyperfine avec le titane en raison de la très faible distance entre l'électron et le noyau Ti qui devrait induire une forte anisotropie du couplage.

Par conséquent, l'épaulement du signal E_3 ne résulte pas du couplage hyperfin avec les isotopes à spin non nul du titane. La seule hypothèse possible est celle d'un couplage superhyperfin avec un autre noyau de la structure.

Or, pour qu'un couplage superhyperfin soit observable, le noyau doit posséder un facteur nucléaire g_n élevé (équation (VI.10) pour la composante isotrope du tenseur de couplage superhyperfin A) et doit être présent en abondance non négligeable. D'après ces critères (Tableau VI.8), le noyau le plus probable est ^{27}Al, d'autant plus que nous avons observé la présence d'interactions Ti-Ti/Al selon l'axe c dans le cas du signal E_2, une telle interaction cation-cation étant prédite par la structure de bande de la hollandite. De plus, le nombre de raies observées s'élève à 6 (=2I+1), suggérant un spin nucléaire I égal à 5/2. Par ailleurs, la simulation précédente (impliquant les isotopes du titane) du signal du monocristal a montré que le multiplet hyperfin est légèrement décalé vers des champs plus faibles que la raie intense, impliquant alors l'existence de deux sites. Cette constatation expliquerait pourquoi les satellites ne sont pas toujours discernables du signal le plus intense lors des variations angulaires, bien que le couplage soit relativement isotrope, mais aussi pourquoi l'écart de la position en champ du signal intense et des satellites situés à proximité est plus importante qu'entre les raies satellites (Figure VI.47). Le signal E_3 résulte donc vraisemblablement de la superposition de deux espèces Ti^{3+} (Figure VI.47): la composante majoritaire (1) correspondant à des ions Ti^{3+} n'ayant pas d'ion Al^{3+}, la composante minoritaire (2) correspondant à des ions Ti^{3+} en interaction superhyperfine avec un ion Al^{3+} premier voisin.

Pour confirmer cette attribution, nous avons évalué le coefficient b des orbitales 3s de l'aluminium (Ψ_{3s}) dans l'état fondamental des ions Ti^{3+}. En effet, la constante isotrope de couplage hyperfin est liée à la densité de spin dans l'orbitale 3s de l'aluminium selon l'équation (VI.10), où β_n est le magnéton nucléaire, h la constante de Planck et $\Psi_{3s}(0)$ la valeur de la fonction d'onde 3s au noyau Al. L'équation (VI.11), où A_{iso}^0= 2746 MHz la constante de couplage isotrope pour un ion Al^{2+} libre (ion Al^{3+} avec un électron dans son

orbitale 3s) [43, 44], permet d'estimer le coefficient b à partir de la valeur expérimentale de $A_{iso}(^{27}Al)$.

$$A_{iso}(^{27}Al) = \frac{8\pi}{3h} \cdot g\beta \cdot g_n\beta_n \cdot |b|^2 \cdot |\psi_{3s}(0)|^2 \quad [29] \qquad \textbf{(VI.10)}$$

$$A_{iso}(^{27}Al) = |b|^2 \cdot {}^{27}A^0_{iso}(^{27}Al) \text{ avec } {}^{27}A^0_{iso}(^{27}Al) = \frac{8\pi}{3h} \cdot g\beta \cdot g_n\beta_n \cdot |\psi_{3s}(0)|^2 \quad [43, 44] \qquad \textbf{(VI.11)}$$

$A_{iso}(^{27}Al)$ étant égale à 20,5 MHz, le coefficient b vaut donc 0,09. Par conséquent, l'interaction directe entre le titane et l'aluminium voisin est non négligeable, ce qui explique l'observation de l'interaction superhyperfine. Notons que de tels couplages superhyperfins ont déjà été observés entre les ions Ti^{3+} et Ga^{3+} dans l'oxyde de gallium dopé titane qui, rappelons-le, présente aussi des interactions Ga-Ga/Ti dans la direction des enchaînements des octaèdres reliés par arêtes. Or, dans Ga_2O_3 dopé Ti^{3+}, le poids des orbitales 4s du gallium dans l'état fondamental des ions Ti^{3+} est estimé à b=0,13 [29], ce qui est relativement proche de la valeur b (≈0,09) que nous avons trouvée pour la hollandite.

Par conséquent, le signal E_3 résulte bien de deux composantes, l'une caractérisant une espèce (Ti^{3+}- Ti^{4+}) et l'autre (Ti^{3+}-Al^{3+}) selon la direction c de la structure. Ainsi, notre simulation du signal E_3 de poudre (Figure VI.14b) par deux espèces différentes se révèle tout à fait justifiée. Nous allons maintenant proposer un modèle pour les deux composantes du centre E_3.

➢ *Modèle proposé pour les deux composantes du signal E_3.*

D'après ce qui précède, le signal E_3 résulte d'ions Ti^{3+} dans un site de symétrie de forte distorsion δ axiale (compression) selon z, caractérisé par $g_\perp > g_{//}$ et par l'axe principal du tenseur g (axe de la distorsion) selon l'axe c de la structure. Cet ordre des facteurs g (qui est l'inverse de celui observé pour le signal E_2) est caractéristique des espèces de type titanyl, correspondant à des ions Ti^{3+} dans des sites de coordinence 5 de type pyramide à base carrée avec une liaison Ti=O courte et 4 liaisons équatoriales Ti-O plus longues. En effet, dans le rutile, les ions Ti^{3+} dont les signaux sont caractérisés par des valeurs de facteur g relativement proches des nôtres pour le signal E_3 et par $g_\perp > g_{//}$ avec l'axe z selon l'axe c, sont aussi qualifiés de titanyl (en position interstitielle ou non selon les auteurs) [31, 32, 36-38]. Par ailleurs, cet ordre correspond aussi à celui des ions vanadyl VO^{2+} de configuration similaire [45, 46]. Par conséquent, nous attribuons le signal E_3 à des ions titanyl avec la liaison Ti=O selon l'axe c. La formation de ces ions Ti^{3+} est favorisée par la présence d'une lacune d'oxygène dans l'environnement des ions Ti^{4+} de la structure conduisant ainsi à un excès de charge positive locale qui peut être compensé par le piégeage d'un électron par les ions Ti^{4+}. Ce modèle est aussi en accord avec l'observation de ce signal après des traitements réducteurs (sous argon) des hollandites ou lors de synthèses à partir d'un calcinat broyé finement qui présente alors une importante surface d'échange avec l'atmosphère du frittage. Par ailleurs, l'existence d'une non-stoechiométrie en oxygène pour différentes hollandites a été récemment reportée [47]. Enfin, rappelons que nous avons mis en évidence des coordinences réduites (5)

pour les ions Al^{3+} et Fe^{3+} par RMN et par spectroscopie Mössbauer (Ba-Fe-hollandite) (paragraphe I.3.). L'attribution du signal E_3 à des ions titanyl est aussi en accord avec des ions Ti^{3+} de surface, ces ions ne possèdant pas une coordinence complète.

Par conséquent, le signal E_3 est associé à des ions titanyl de surface avec la liaison courte Ti=O dirigée selon l'axe c de la structure hollandite, possédant dans leur environnement immédiat soit un ion titane (espèce majoritaire), soit un ion aluminium (espèce minoritaire) (Figure VI.50). Nous allons montrer que ce modèle des centres E_3 explique aussi l'évolution du signal E_3 en fonction de la température.

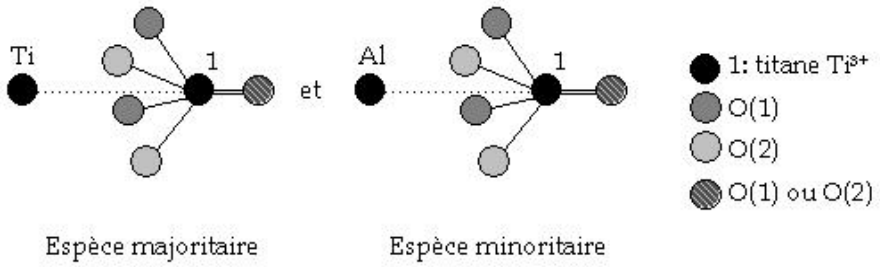


Figure VI.50 : Modèle des deux espèces associées au signal E_3.

➢ *Evolution du signal E_3 avec la température*

La température d'observabilité de ce signal est supérieure à la température ambiante, que ce soit pour les céramiques ou pour les monocristaux (Figure VI.51). Par ailleurs, comme l'illustre la Figure VI.51a, l'augmentation de la température induit une symétrisation du signal E_3 des céramiques ainsi qu'une augmentation de sa largeur.

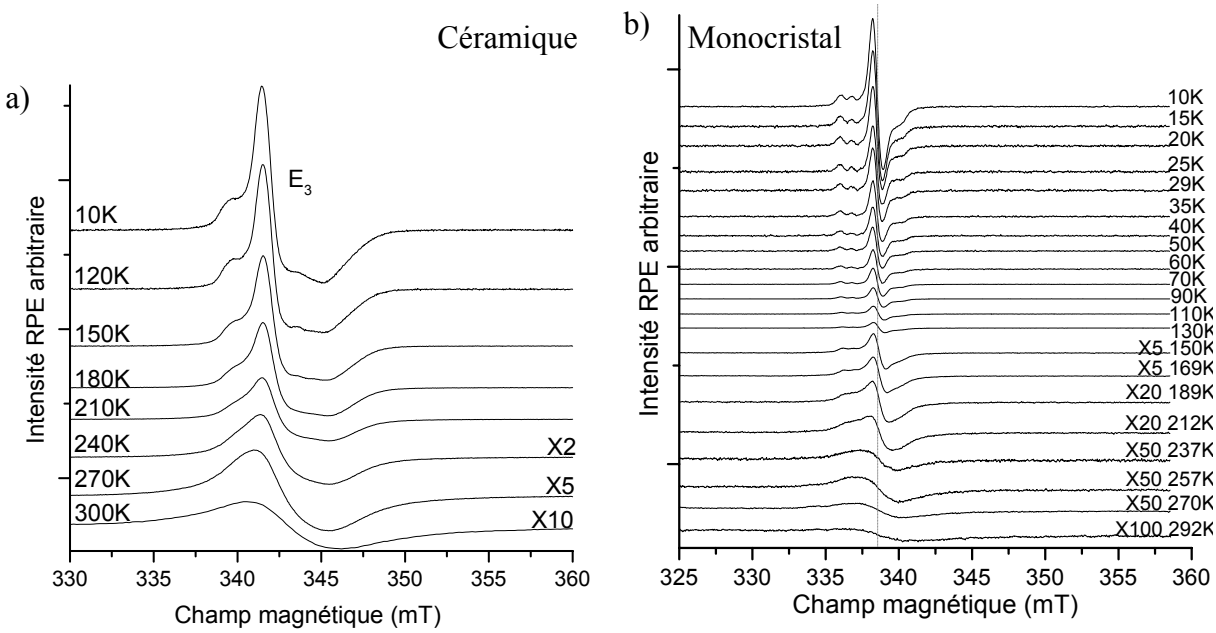


Figure VI.51 : Evolution du signal E_3 de la céramique (a) et du monocristal, lorsque B_0 est perpendiculaire à l'axe c (b), avec la température (ν=9,482 (a) et 9,397 GHz (b)).

Dans le cas du signal E_3 du monocristal, les raies satellites fusionnent avec le signal majoritaire qui ensuite s'élargit (Figure VI.51b, Figure VI.52a). La Figure VI.52a montre l'évolution avec la température de la largeur et du facteur $g_\perp$ du signal E_3 du monocristal. Il apparaît clairement que ces deux paramètres sont corrélés, comme le montre la Figure VI.52b. Ce comportement reflète un désordre de champ cristallin, comme l'ont déjà montré les variations angulaires du facteur g et de la largeur du signal E_3 (Figure VI.44).

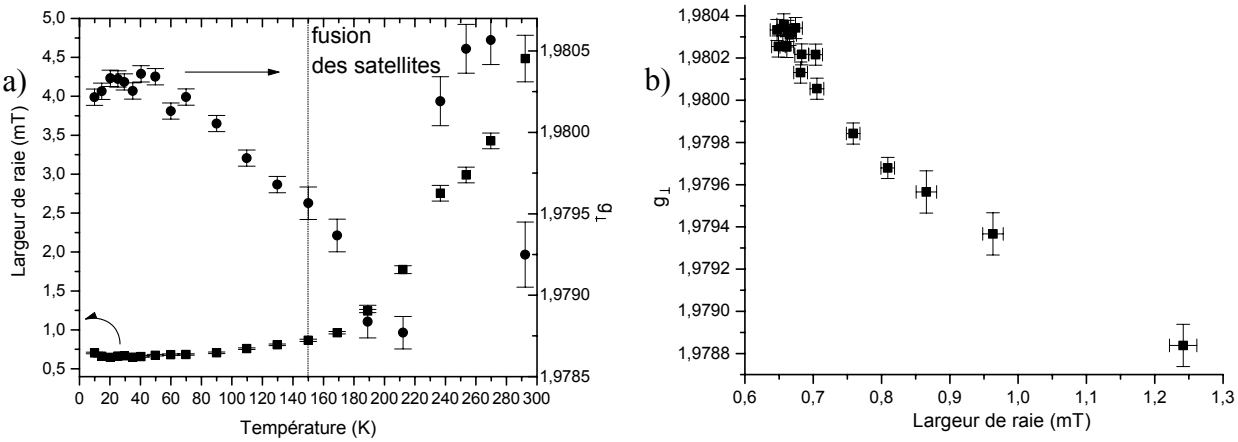


Figure VI.52 : (a) Evolution de la largeur et du facteur g de la composante perpendiculaire du signal E_3 (composante majoritaire) du monocristal selon la température ; (b) Evolution de $g_\perp$ en fonction de la largeur du signal.

Par ailleurs, à haute température, $g_\perp$ tend alors à se rapprocher de $g_{//}$, engendrant un début de 'symétrisation' du signal. Il est malgré tout nécessaire de considérer encore une légère anisotropie de facteur g pour simuler le signal E_3 de la céramique à 300K, ce qui montre que la 'symétrisation' n'est pas encore achevée à cette température (Figure VI.53). Néanmoins, le facteur g expérimental g_{exp}=1,973 à 300K est assez proche de la valeur moyenne $g_{moyen} = \frac{1}{3} \cdot (g_{//} + 2 \cdot g_\perp)$=1,969 de la simulation SA à basse température. Par conséquent, l'évolution du signal E_3 avec la température semble résulter de phénomènes dynamiques dont le stade ultime de la symétrisation du signal et de la diminution de la largeur (régime de mouvement rapide) n'est pas encore atteint à température ambiante. D'après les principales caractéristiques des phénomènes responsables de l'évolution d'un signal RPE avec la température (p.293), l'évolution du signal E_3 ne peut pas résulter d'une distribution de facteurs g (augmentation de la largeur, Figure VI.52a), ni d'une dilatation de la structure (symétrisation). De plus, l'évolution d'un signal RPE par élargissement par temps de vie est généralement plus progressive. Ainsi, seuls les effets dynamiques permettent d'expliquer cette évolution. Cette attribution est en accord avec le modèle proposé des ions titanyl, c'est à dire possédant en premier voisin une lacune d'oxygène, le plus souvent mobile dans les matériaux.

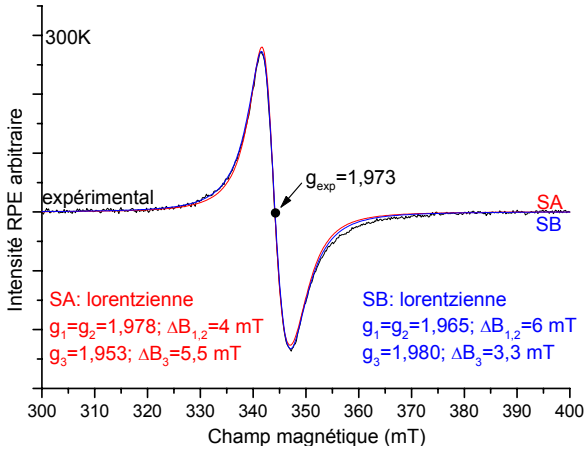


Figure VI.53 : Deux simulations possibles du signal E_3 de la céramique à 300K avec des ordres différents des facteurs g (P=20 mW, MA=0,2mT, ν=9,509 GHz). Après étude du monocristal, la simulation SB est éliminée.

Par conséquent, nous avons montré que le signal E_3 résulte de deux composantes associées à des ions titanyl dont la liaison courte Ti=O est orientée selon l'axe c de la structure. L'espèce majoritaire correspond à un titanyl avec un voisin Ti^{4+} en position axiale et le site minoritaire correspond à un titanyl avec un voisin Al^{3+} en position axiale (Figure VI.50). Par ailleurs, ce signal est aussi caractérisé par un important désordre, particulièrement selon cette direction, pouvant résulter de la répartition des ions Al et Ti, ainsi que par des effets dynamiques pouvant résulter d'un saut de la lacune d'oxygène autour de l'ion Ti^{3+}.

II.3.1.4. Le signal E_1

Rappelons que le signal E_1 produit directement par irradiation est également associé à des ions Ti^{3+} localisés dans des sites fortement distordus, étant donnée sa température d'observabilité élevée (300 K) qui indique un fort éclatement des orbitales t_{2g}. De plus, nous avons vu que cette espèce est induite vraisemblablement par des déplacements d'atomes légers ou moins probablement par de simples excitations électroniques. Deux simulations, caractérisées par des jeux de facteur g différents, permettent également de reproduire ce signal (Figure VI.18a). Malheureusement, le signal E_1 n'a pas pu être étudié finement sur monocristal étant donné sa faible intensité par rapport au signal E_2. Néanmoins, il a été observé que ce soit sur le monocristal (Figure VI.39) ou sur les monocristaux broyés (Figure VI.38), suggérant que le défaut associé est de **volume** (intensité relative semblable à celle observée sur les céramiques irradiées dans les mêmes conditions). Nous allons donc tenter d'attribuer ce signal par comparaison avec les signaux E_2 et E_3.

Tout d'abord, étant donné que la température d'observabilité du signal E_1 est proche de celle du signal E_3, l'éclatement δ des orbitales t_{2g} de ces sites doivent être relativement semblables. Par conséquent, les facteurs g, sensibles également à la distorsion des sites, doivent être aussi comparables à ceux du signal E_3, ce qui permet d'éliminer la simulation SB

du signal E_1 (Tableau VI.6). De plus, la disparition du signal E_1 sous l'effet des traitements thermiques isochrones est suivie de l'apparition du signal E_3 (Figure VI.26), ce qui suggère un lien de filiation entre les défauts E_1 et E_3. Enfin l'ordre des facteurs g dans la simulation SA ($g_\perp > g_{//}$) montre que ces ions Ti^{3+} sont voisins du centre E_3, c'est à dire qu'ils possèdent une lacune d'oxygène dans leur proche environnement. Par conséquent, nous attribuons le signal E_1 à des ions Ti^{3+} de volume possédant une lacune d'oxygène en premier voisin. Nous proposons alors que le centre E_1 soit précurseur du centre E_3, la transformation s'effectuant par réarrangement des atomes d'oxygène autour du titane, avec migration vers la surface (Figure VI.54).

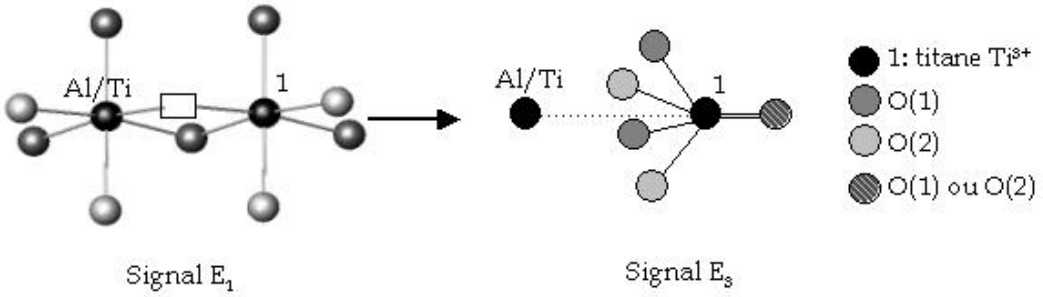


Figure VI.54 : Attribution des signaux E_1 et E_3.

II.3.2. Les signaux de type centres à trou électronique

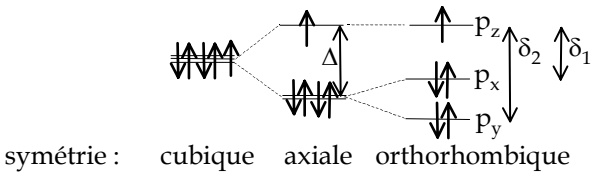
Les différents signaux de type centres à trou électronique observés dans la hollandite sont au nombre de trois : T_r, G_1 et G_2 (Figure VI.26). D'après les facteurs g extraits de sa simulation, le signal T_r est attribuable à des espèces oxygénées, en accord avec la structure de bande du matériau. Pour déterminer la nature exacte de ces défauts, nous allons tout d'abord présenter quelques considérations théoriques sur ces espèces ainsi que des données de la littérature.

II.3.2.1. Considérations théoriques sur les espèces paramagnétiques oxygénées

Les principaux défauts oxygénés paramagnétiques reportés dans la littérature sont O^-, O_2^{3-} et O_2^-.

Le piégeage d'un trou électronique sur un ion oxygène O^{2-} ($2p^6$) d'un matériau est favorisé par la présence d'un défaut de charge à proximité, le plus souvent un défaut cationique chargé n^- avec $n<4$ dans notre cas, telle une lacune cationique ou une impureté de valence faible. Si nous considérons un ion O^{2-} en symétrie cubique, ce défaut déstabilise l'orbitale pz de l'ion O^{2-} (z étant l'axe du défaut) qui peut alors se localiser au dessus du haut de la bande de valence du matériau et ainsi piéger un trou électronique pour former un ion O^- (Figure VI.55). Ainsi, pour un ion O^- de configuration $2p^5$, l'électron non apparié (donc le trou électronique) occupe l'orbitale p_z. Les valeurs principales du facteur g sont celles indiquées dans la Figure VI.55 dans le cas d'une symétrie axiale, d'après l'équation (VI.3).

De plus, la constante de couplage spin-orbite est négative (trou électronique dans une couche remplie). ***Par conséquent, l'ion O^- est caractérisé par la séquence de facteur g : g_x, $g_y > g_z = g_e$*** (Tableau VI.9). Par ailleurs, est aussi associée à cet ion O^- la séquence g_x, $g_y \approx g_e < g_z$ lorsque l'électron est dans une orbitale de type π (p_x, p_y). Cette situation intervient lorsque l'ion O^- est engagé dans des liaisons covalentes telles que $^-$O-Al$^-$ dans les silicates et dans les structures où les polyèdres sont liés par un oxygène pontant (Tableau VI.9).



Cas de la symétrie axiale

$$g_z = g_e$$

$$g_x = g_y = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta}$$

Figure VI.55 : Diagramme des niveaux d'énergie d'un ion O^- adjacent à un défaut cationique en fonction de la symétrie du site. Les expression théoriques des facteurs g dans le cas de la symétrie axiale sont également indiquées. λ est la constante de couplage spin-orbite (-135 cm^{-1} pour l'ion libre) [48].

Tableau VI.9 : Facteurs g des espèces oxygénées observées dans différents matériaux.

Défaut	Matériau	g_x	g_y	g_z
O^-	CaO [48]	2,0697	2,0697	2,0021
	Apatite [48]	2,0516	2,0516	2,0012
	Quartz [48]	2,0045	2,0045	2,0590
	Rutile dopé Al [49]	2,0192	2,0261	2,0034
O_2^-	Zeolite [48]	2,009	2,0046	2,057
	Rutile [50]	2,004	2,010	2,021
	Rutile [51]	2,004	2,008	2,030
	Rutile [52]	2,0036	2,0095	2,0243
	Verres [53, 54]	1,993-2,002	2,002-2,011	2,0165-2,057
O_2^{3-}[53]	$CaSO_4$ [48]	2,0122	2,0262	2,0029

L'ion superoxyde $\mathbf{O_2^-}$ est souvent décrit comme provenant d'une molécule O_2 qui a piégé un électron mais peut résulter d'autres processus, comme nous le verrons par la suite. Ainsi cette espèce possède la configuration électronique $(\pi^*_g)^3$ avec trois électrons dans les orbitales π_g antiliantes (Figure VI.56) et est le plus souvent caractérisée par l'ordre des facteurs g suivant $\mathbf{g_z >> g_e > g_x, g_y}$. L'ion libre O_2^- de symétrie axiale, est caractérisé par g_z=4 et g_x,g_y=0 mais l'ion O_2^- piégé dans un solide possède des facteurs g relativement proches de 2 en raison de la levée de dégénérescence des orbitales π_g et π_u (Tableau VI.9). Néanmoins, il existe, de manière générale, une grande diversité des valeurs de facteur g associées à cette espèce, dépendant de la valeur de l'éclatement des orbitales π par l'abaissement de symétrie dans le solide.

L'ion $\mathbf{O_2^{3-}}$ est décrit comme provenant du piégeage d'un ion O^- par un ion O^{2-} du type $O^{2-}+O^- \rightarrow O_2^{3-}$. Possédant une configuration $(\pi_g^*)^4(\sigma_u^*)^1$, comme peut le suggérer la Figure VI.56, la séquence des facteurs g est $\mathbf{g_x, g_y > g_z \approx g_e}$ (Tableau VI.9).

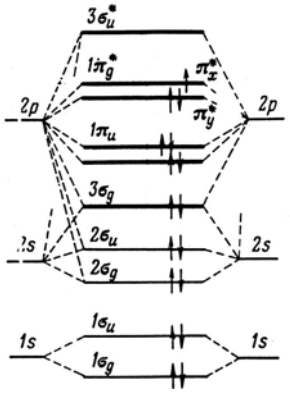


Figure VI.56 : Diagramme des niveaux d'énergie de O_2^- [21].

II.3.2.2. Le signal T_r

Le signal T_r est la superposition de trois espèces de même nature différant uniquement par la valeur de g_3 (Tableau VI.6, Figure VI.17) localisées dans des sites de symétrie orthorhombique. Elles sont caractérisées par l'ordre des facteurs g suivant $g_z >> g_y > g_x > g_e$ (Tableau VI.6, en écrivant $g_3=g_z$, g_2, $g_1=g_y$, g_x) qui montre, d'après les considérations précédentes et les données de la littérature, qu'elles sont attribuables à des ions superoxydes O_2^- (Tableau VI.9). Par ailleurs, la détection de ce signal sur les monocristaux entiers ou broyés (Figure VI.33 et Figure VI.38) indique que ces espèces sont dans le **volume**. Il paraît alors peu probable que ces espèces résultent d'une molécule O_2 qui aurait piégé un électron. Or, d'après la structure de bande (Figure IV.37), le haut de la bande valence est caractérisé par des liaisons Ti-O non liantes et O-O anti-liantes. Ainsi, si nous considérons deux O^{2-} adjacents (Figure VI.57), le piégeage d'un trou électronique engendre le dépeuplement d'une orbitale anti-liante conduisant à un renforcement de la liaison O-O et donc à une réduction de la distance O-O, formant alors une espèce O_2^{3-}. Cette diminution de la distance O-O déstabilise aussi l'orbitale $3\sigma_u$ qui est alors localisée au dessus de la bande de valence et peut alors repiéger un trou. Ainsi par plusieurs piégeages de trous, le centre O_2^- peut être induit.

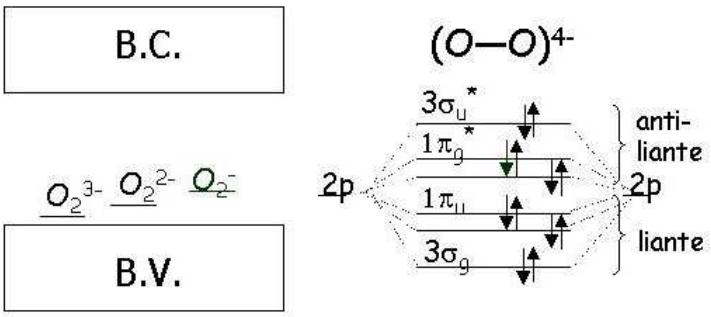


Figure VI.57 : Premier mécanisme possible pour la formation de l'espèce O_2^-.

L'ion O_2^- peut également être la conséquence directe du déplacement d'un atome d'oxygène O^0 ou d'un ion O^- par l'irradiation. Par exemple dans le cas d'un déplacement d'atome O^0 cela donne (en notations de Kröger-Vink) :

$$O_O^X + O_O^X \xrightarrow{\text{irradiation}} V_O^X \left(\equiv \text{centre F}\right) + O_i^x + O_O^x \ (\equiv O_2^{2-}).$$

L'ion O_2^{2-} ainsi formé peut piéger un trou électronique pour donner l'ion superoxyde.

$$O_2^{2-} + h^+ \rightarrow O_2^-$$

Ainsi cet ion superoxyde peut résulter du piégeage d'un ou de plusieurs trous, ce qui dans le dernier cas peut justifier, en partie, de la différence de concentration entre les centres à trou et les centres à électron (paragraphe II.2.2).

Par ailleurs, au signal T_r correspondent trois espèces O_2^- dont l'environnement local est légèrement différent d'après les valeurs de g_z. D'après Bogomolova et al. [53, 54], la valeur g_z est très sensible à l'environnement des ions O_2^- et notamment diminue lorsque le degré d'oxydation du cation le plus proche augmente ou lorsque la distance cation-O_2^- diminue. Par conséquent, ces différents environnements peuvent résulter de la répartition au sein des sites octaédriques des ions Al^{3+} et Ti^{4+} (premiers voisins) qui possèdent des rayons ioniques différents et donc engendrent des distances cation-O_2^- différentes.

II.3.2.3. Le signal G_2

Le signal G_2 est observé uniquement pour les hollandites irradiées par des électrons et traitées thermiquement (traitements isochrones ou isothermes, Figure VI.26 et Figure VI.29). Son intensité et sa forme dépendent peu de l'énergie ou de la fluence des électrons. Ce signal est symétrique avec une largeur comprise entre 0,6 et 0,25 mT selon la température et la durée des traitements thermiques des différents échantillons irradiés (Figure VI.28c et Figure VI.30). Il est constitué de deux composantes à basse température de traitement (450-550°C) et tend vers une raie lorentzienne avec un facteur g proche de celui de l'électron libre par traitement à plus haute température (650-750°C) (Figure VI.58). Une telle valeur de g suggère un faible couplage spin-orbite et donc la localisation de l'électron non apparié sur des atomes légers.

Par ailleurs le signal G_2 est observable jusqu'à température ambiante. Les temps de relaxation T_1 (relaxation spin-réseau) et T_2 (temps de relaxation spin-spin) ont été également déduits (Tableau VI.10) de l'étude de la saturabilité du signal avec la puissance micro-onde, comme l'illustre la Figure VI.59. En effet, le produit T_1T_2 est déterminé à partir de la puissance pour laquelle l'amplitude pic à pic du signal est maximale (P_{max}) et T_2 à partir de la largeur de la raie lorsque la puissance tend vers 0 (Figure VI.59) [55]. **Ainsi pour le signal G_2, T_1 est pratiquement égal à T_2, indiquant un régime de rétrécissement extrême de la raie**, pouvant résulter d'une migration rapide des spins électroniques soit par mouvement, soit par interaction d'échange. Cependant, la largeur du signal est relativement indépendante de la température (Figure VI.60), ce qui permet d'exclure les phénomènes de mouvements (le gel du mouvement engendrerait une augmentation de la largeur, paragraphe II.3.1.2.). Ainsi, la faible largeur du signal G_2 résulte de l'interaction d'échange entre spins électroniques, qui

induit une délocalisation des spins sur plusieurs centres paramagnétiques. Elle est donc associée à une forte concentration locale d'espèces paramagnétiques afin que la distance entre spins soit suffisamment faible pour permettre cette interaction d'échange [56].

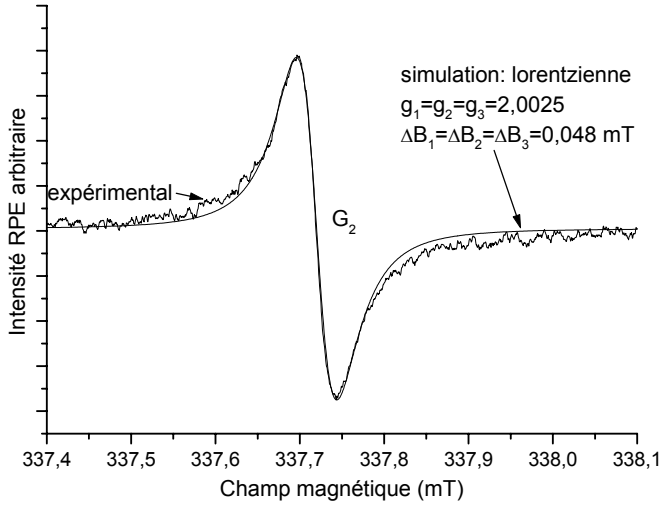


Figure VI.58 : Simulation du signal G_2 observé pour une hollandite irradiée E=2,5 MeV et F= 4,8. 10^{18} cm^{-2} et traitée à 650°C lors des recuits isochrones (T=9,8K, P=2 mW, MA=0,01mT, ν=9,476 GHz).

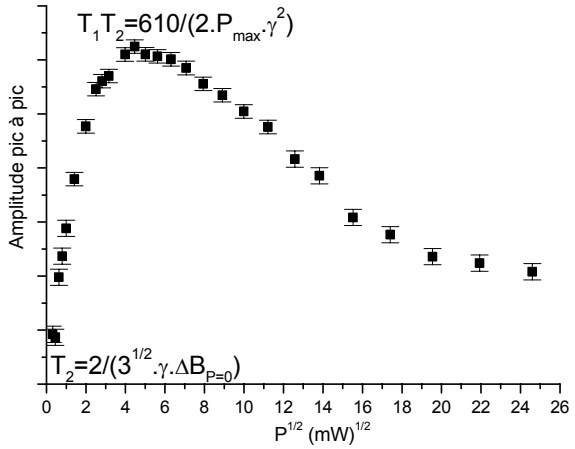


Figure VI.59 : Evolution de l'amplitude pic à pic du signal G_2 en fonction de la puissance micro-onde à 10K. γ=1,76. 10^7 $rad.s^{-1}.G^{-2}$.

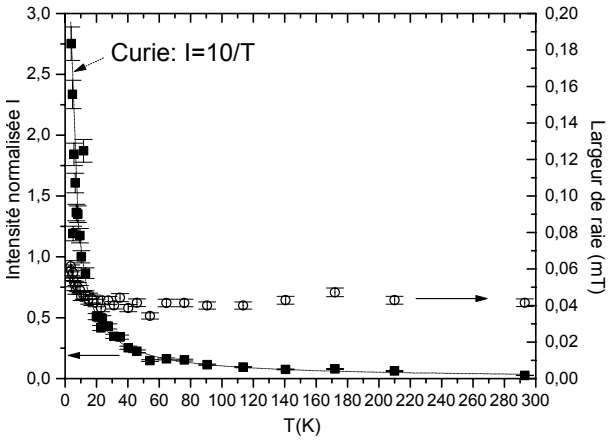


Figure VI.60 : Evolution de l'intensité (■) et de la largeur (O) du signal G_2 en fonction de la température.

Tableau VI.10 : Temps de relaxation, mesurés à 10K, du signal G_2 observé pour une hollandite irradiée E=2,5 MeV et F= 4,8 10^{18} cm^{-2} à différentes températures de recuit.

T_{recuit} (°C)	T_1 (10^{-7} s)	T_2 (10^{-7} s)
650	3,2	1,5
700	2,2	1,4
750	1,3	1,2

Cependant la concentration en spins relative au signal G_2 (10^{13}-10^{14} $spins.cm^{-3}$) est trop faible pour induire une interaction d'échange si importante (Figure VI.28, Figure VI.30).

C'est pourquoi, le signal G_2 doit correspondre à des agrégats d'éléments légers, qui est la seule manière d'associer une faible concentration totale et une courte distance entre spins.

L'évolution de l'intensité du signal G_2 en fonction de la température révèle un paramagnétisme de Curie (Figure VI.60). Ce comportement implique que la séparation Δ entre les niveaux d'énergie électronique des agrégats est bien supérieure à l'énergie thermique kT (Figure VI.61). Or, Δ dépend du nombre d'atomes N constituant l'agrégat, c'est à dire de sa taille, d'après la relation (VI.12) où E_f est l'énergie de Fermi [57]. Ne connaissant pas E_f, nous avons plutôt utilisé le fait que la séparation des niveaux d'énergie d'un électron de masse m délocalisé sur un domaine de taille a est de l'ordre de grandeur de h^2/ma^2 [58-60]. Par conséquent, pour que le paramagnétisme soit de type Curie jusqu'à température ambiante, la limite supérieure de la taille de l'agrégat est donnée par l'équation (VI.13) et vaut 10 nm (Figure VI.61).

$$\Delta = \frac{4.E_f}{3 \cdot N} \qquad \textbf{(VI.12)}$$

$$a << \sqrt{\frac{h^2}{mkT}} \qquad \textbf{(VI.13)}$$

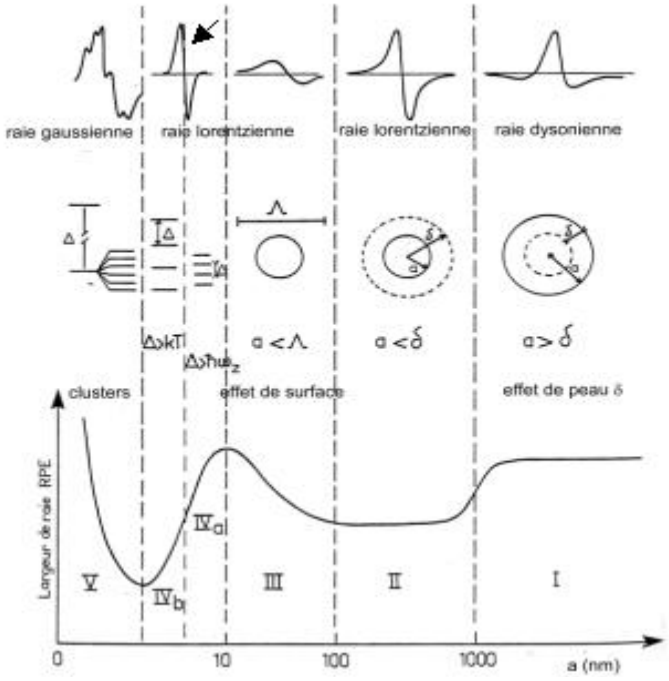


Figure VI.61 : Evolution du signal RPE des agrégats selon leur taille a. Λ le libre parcours moyen de l'électron et $\hbar\varpi_z$ l'énergie Zeeman [58, 59, 61-63].

Il est important de noter qu'un agrégat d'espèces paramagnétiques n'est lui-même paramagnétique que s'il présente un nombre impair d'espèces. Les agrégats à nombres pairs d'espèces sont diamagnétiques. Ainsi, la quantité d'électrons non appariés, détectés par RPE, ne reflète qu'une fraction infime du nombre d'espèces formant ces agrégats (Figure VI.62).

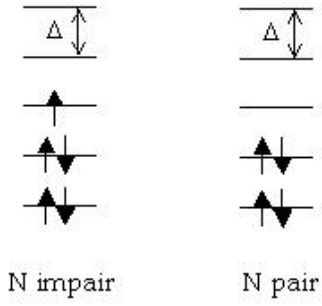


Figure VI.62 : Diagrammes des niveaux d'énergie d'agrégats possédant un nombre N impair ou pair d'atomes.

Par conséquent, le signal G_2 est attribuable à des agrégats d'éléments légers de taille inférieure à 10 nm.

Ce signal est relativement similaire à celui des agrégats de carbone dans les kérogènes[5] anciens, correspondant à des électron en interaction d'échange et délocalisés sur des cycles aromatiques. De tels agrégats ont été mis en évidence dans des roches vieilles de plusieurs milliards d'années [64] ou par traitements thermiques (sous vide ou air) de matière organique [65, 66]. En particulier, dans ce dernier cas, les températures de formation et de disparition de ce signal sont relativement proches des nôtres. D'après la littérature, de tels agrégats de matière carbonée kérogenique sont facilement formés par traitement de la sidérite $FeCO_3$ à 300°C en présence d'eau [67, 68] (équation (VI.14)).

$$FeCO_3 + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2 + CO + H_2 + \text{macromolécules aromatiques} \qquad \textbf{(VI.14)}$$

Ainsi, nous nous sommes interrogés sur la possibilité que le signal G_2 résulte d'un tel phénomène de carbonisation à partir du précurseur de baryum $BaCO_3$ utilisé dans nos synthèses. Néanmoins, cette hypothèse nous parait peu probable car le frittage de la céramique a lieu sous air à 1320°C, température nettement supérieure à la décarbonatation de $BaCO_3$ (873°C [69]). A cette température, le carbone a disparu. Afin d'éliminer définitivement cette hypothèse, une hollandite a été synthétisée à partir de $BaNO_3$, éliminant ainsi tout source éventuelle de carbone. Ce matériau a été irradié par des électrons de 1,5 MeV à F=5,8 10^{18} cm^{-2} et traité par des recuits isochrones sous air (identiques à ceux de la Figure VI.26). Nous avons utilisé le rutile comme référence, pour évaluer si la formation de ce signal est typique de la hollandite ou peut se généraliser à d'autres matériaux. Comme l'illustre la Figure VI.63, le signal G_2 est observé pour les deux matériaux, après irradiation suivie d'un traitement thermique dans le domaine 450-650°C. Notons que, dans les deux cas, l'apparition du signal G_2 coïncide avec celle de signaux relatifs à des ions Ti^{3+} (Annexe VI).

Nous pouvons donc déduire de ces expériences que le signal G_2 n'est pas associé à des agrégats de carbone.

[5] Kérogène : matière carbonée amorphe.

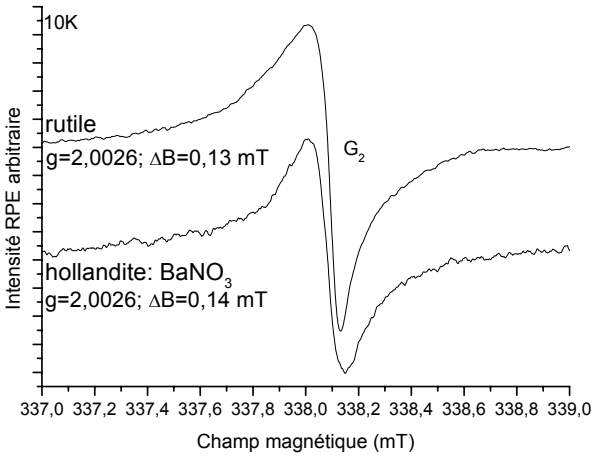


Figure VI.63 : Signal G_2 observé pour la hollandite synthétisée à partir de $BaNO_3$ et pour le rutile, irradiés E=1,5 MeV et F= 5,8. 10^{18} cm^{-2} et recuits (T_{recuit}=550°C, T=10K, P=2 mW, MA=0,03mT, ν=9,476 GHz).

Un second élément léger possible est l'oxygène. En effet, le signal G_2 semble posséder un lien de filiation avec le signal T_r attribué à des ions superoxydes O_2^-. De plus, la structure de bande révèle que le haut de la bande de valence est essentiellement constitué des orbitales 2p antiliantes de l'oxygène et non de métal. Par ailleurs, les recuits des échantillons irradiés ont révélé qu'il n'y pas de recombinaison électron-trou entre les différents défauts induits (températures de disparition différentes) et suggèrent ainsi une séparation des électrons et des trous dans le matériau. Il est donc possible que les trous puissent s'accumuler dans des orbitales anti-liantes O-O (Figure IV.37), engendrant un rapprochement des oxygènes entre eux formant ainsi des agrégats appauvris en cations. Par conséquent, le signal G_2 serait attribuable à un stade intermédiaire d'agrégation d'oxygène, précédent la libération d'oxygène moléculaire O_2. En effet, l'oxygène moléculaire n'a pas pu être mis en évidence par spectrométrie Raman des échantillons irradiés et recuits (Figure VI.3). Nous pouvons donc imaginer que les centres G_2 sont des agrégats d'ions O_2^{2-} (diamagnétiques) et O_2^- (paramagnétiques) concentrés dans des zones du solide appauvries en cations. Nous sommes bien conscients qu'un tel modèle est très spéculatif car de tels défauts n'ont jamais, à notre connaissance, été reportés dans des matrices cristallines irradiées, qui présentent plutôt des agrégats métalliques [70-72]. Néanmoins, des bulles d'oxygène moléculaire ont souvent été observées dans les verres irradiés [1, 53, 73-76], ainsi que dans Li_2O irradié par des électrons [77, 78].

Par conséquent, nous attribuons le signal G_2 à des agrégats d'espèces oxygénées O_2^{2-} et O_2^- de taille inférieure à 10 nm, qui pourraient représenter un stade précurseur de la formation d'oxygène moléculaire.

II.3.2.4. Le signal G_1

Ce signal (concentration de l'ordre de 10^{15} spins.cm^{-3}) est observé lors des recuits thermiques des échantillons irradiés ou natifs dans un domaine étroit de température

s'étendant de 350 à 450 °C (Figure VI.26). Il possède une forme lorentzienne et est situé à un facteur g proche de g_e, comme l'illustre la simulation de la Figure VI.64. D'autre part, il est observable jusqu'à 140K. Ce signal est également observé lors du recuit de la hollandite synthétisée à partir de $BaNO_3$, ce qui suggère qu'il ne correspond pas non plus à des espèces carbonées. Or, résultant d'atomes légers (faible couplage spin-orbite), il est probablement associée également à des espèces oxygénées. Mais, son apparition étant relativement fugace (domaine de température de traitement restreint) et sa forme commune pour un signal RPE, il est difficile d'attribuer ce signal à une espèce spécifique.

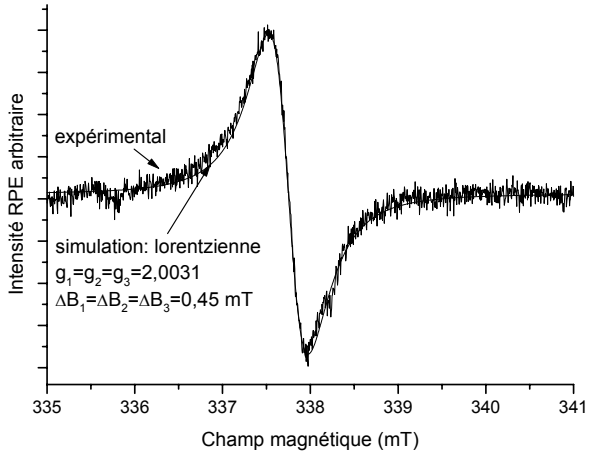


Figure VI.64 : Simulation du signal G_1 observé sur une hollandite non irradiée et recuite à 400°C, sous forme de poudre (T=70K, P=2 mW, MA=0,1mT, ν=9,478 GHz).

II.3.3. Bilan sur l'identification des espèces paramagnétiques

Par conséquent, les irradiations électroniques de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ engendrent la création de deux types de défauts 'primaires' dont les niveaux d'énergie sont recadrés par rapport à la structure de bande de la hollandite sur la Figure VI.64:

- ***des centres à trou électronique correspondant à des ions superoxydes O_2^- (signal T_r).***
- ***deux centres à électrons attribués à des ions Ti^{3+} : le premier est un ion Ti^{3+} en coordinence 5, présentant une lacune d'oxygène dans sa sphère de coordination (signal E_1) tandis que le second est un ion Ti^{3+} en coordinence 6 dont l'environnement est enrichi en baryum (signal E_2). La différence entre ces deux espèces porte sur l'éclatement δ des orbitales t_{2g}, qui est plus élevé pour le centre E_1 que pour le centre E_2.***

Mais ces irradiations induisent également des défauts 'secondaires' formés par recuits thermiques des échantillons irradiés :

- ***des ions Ti^{3+} de type titanyl (signal E_3), correspondant à des ions Ti^{3+} en coordinence 5 présentant une liaison courte de type Ti=O. Deux types de centres E_3 sont différenciés par le cation premier voisin selon la direction de l'axe c de la structure, qui peut être un ion Ti^{4+} ou un ion Al^{3+}.***

- ***des agrégats d'espèces oxygénées de taille inférieure à 10 nm que nous attribuons à des ions O_2^{2-} et O_2^-.***

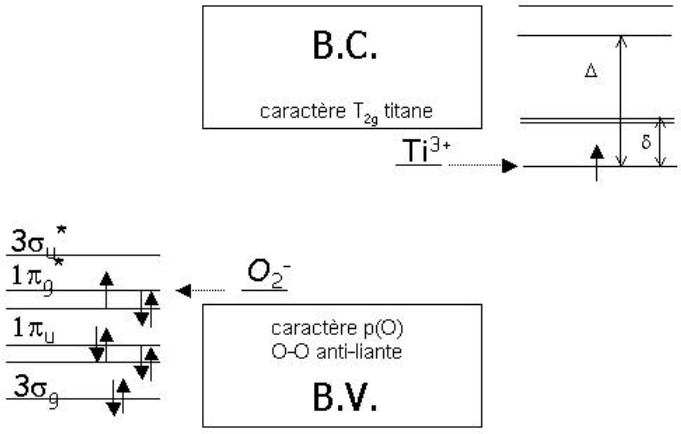


Figure VI.65 : Niveaux d'énergie des centres primaires (centre T_r, E_1 et E_2) induits par les irradiations électroniques par rapport à la structure de bande de la hollandite.

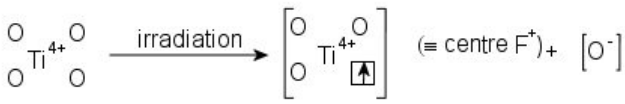
II.4. Mécanismes de création des défauts et de leur évolution thermique

Nous résumons ici nos résultats RPE en proposant un mécanisme possible de la création des défauts paramagnétiques par irradiation. Comme nous l'avons montré dans le chapitre V, les irradiations électroniques induisent principalement des excitations électroniques mais aussi des déplacements atomiques. Il est relativement difficile de distinguer ces deux interactions, à l'exception du cas du défaut E_2. En effet, nous avons montré que les ions Ti^{3+} associés au signal E_2 résultent de déplacements d'ions Ba^{2+} qui induisent un excédent de charges positives autour de certains ions Ti^{4+}, sur lesquels s'effectue alors le piégeage d'un électron pour compenser cet excès de charges. Les centres E_1 et T_r peuvent être engendrés par déplacements d'oxygène car nous avons mis en évidence par RMN, spectroscopie Mössbauer et RPE, la formation de lacunes d'oxygène. Nous proposons le mécanisme suivant, qui rend compte de tous nos résultats RPE, notamment au niveau de la quantification des effets d'irradiation.

Dans un première étape, l'irradiation produit à la fois des paires électron-trou (excitations électroniques) et des déplacements d'atomes d'oxygène O^0 ou d'ions O^-.

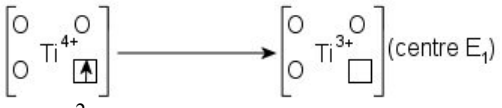
➢ ***Dans le cas du déplacement d'ions O^-***, nous obtenons deux espèces intermédiaires (hypothétiques ou de courte durée de vie), un centre F^+ (associé à une lacune d'oxygène ⍰ chargée positivement) et un ion O^- selon la réaction[6] (VI.15).

[6] Les oxygènes axiaux ne sont pas représentés dans les schémas de réaction.



(VI.15)

La lacune d'oxygène engendre alors un fort éclatement des orbitales t_{2g} du titane, ce qui place le niveau de l'ion Ti^{4+} dans la bande interdite (Figure VI.65). L'ion Ti^{4+} peut ainsi capturer l'électron de la lacune d'oxygène, formant ainsi le centre E_1 selon la réaction (VI.16).

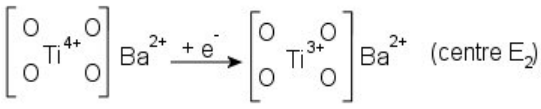


(VI.16)

L'ion O^- s'associe à un ion O^{2-} du réseau, dépeuplant ainsi une orbitale antiliante O-O, ce qui renforce la liaison entre les deux oxygènes. Cette réduction de la distance O-O déstabilise l'orbitale qui forme alors un niveau dans la bande interdite (Figure VI.65) susceptible de capturer des trous électroniques pour donner un ion superoxyde O_2^- (réaction (VI.17)).

$$O^- + O^{2-} \longrightarrow O_2^{3-} \xrightarrow{+h^+} O_2^{2-} \xrightarrow{+h^+} O_2^- \text{ (centre } T_r\text{)} \qquad \textbf{(VI.17)}$$

Le centre E_2 se forme simplement par piégeage d'un électron sur un ion Ti^{4+} présentant un excès de charge locale positive résultant d'un nombre important d'ions Ba^{2+} selon la réaction (VI.18).

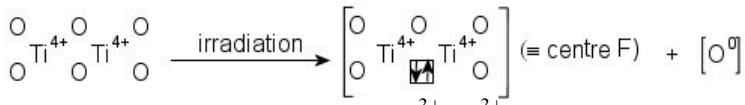


(VI.18)

➢ ***Dans le cas du déplacement d'un atome d'oxygène O^0*** au lieu d'un ion O^-, la formation du centre T_r est plus directe (réaction (VI.19)).

$$O^0 + O^{2-} \longrightarrow O_2^{2-} \xrightarrow{+h^+} O_2^- \text{ (centre } T_r\text{)} \qquad \textbf{(VI.19)}$$

Par contre, la lacune d'oxygène est alors un centre F (lacune d'oxygène avec deux électrons) au lieu d'un centre F^+ (équation (VI.20).



(VI.20)

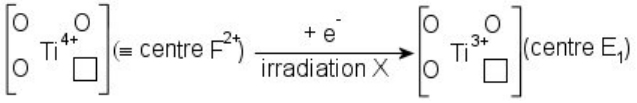
Ce centre F devrait alors donner un dimère Ti^{3+}-Ti^{3+} par piégeage des deux électrons sur les titanes adjacents à la lacune (réaction (VI.21)).

(VI.21)

En raison de la courte distance Ti-Ti, nous devrions nous attendre soit à une interaction ferromagnétique entre les deux ions Ti^{3+} (interaction par échange direct à travers l'espace) donnant une espèce à spin S=1, soit à une interaction antiferromagnétisme (interaction de superéchange) formant une espèce à spin S=0. Le centre E_1 (S=1/2) ne peut donc pas se former dans ce cas.

Ainsi l'observation du centre E_1 (S=1/2) et l'absence d'espèce à spin S=1 (signal présentant une structure fine constitué de deux raies, Annexe VII) favorise donc le premier mécanisme reposant sur le déplacement d'un ion O^-, le seul aboutissant à une paire Ti^{3+}-lacune d'oxygène. Cependant nous verrons plus loin que le mécanisme faisant intervenir le déplacement de O^0 doit probablement intervenir, pour pouvoir expliquer l'évolution thermique des défauts.

Nous ne pouvons exclure à priori que le déplacement d'oxygène puisse résulter en partie des excitations électroniques via le phénomène de radiolyse (exciton auto-piégé). Cependant le fait que la concentration en centre E_1 sature rapidement sous irradiation X indique que ce type d'irradiation ne fait que décorer des défauts préexistants (lacunes d'oxygène sans électrons, centre F^{2+}, réaction (VI.22)) et que la radiolyse est donc inefficace vis à vis de ce défaut.



(VI.22)

Par ailleurs, l'évolution thermique de ces défauts 'primaires' T_r, E_1 et E_2 peut être expliquée de la manière suivante :

- Le centre E_1 migre vers la surface des grains, par saut corrélé de la lacune d'oxygène et de l'électron de l'ion Ti^{3+}. Arrivé vers la surface, le centre E_1 subit un réarrangement de son polyèdre de coordination pour prendre la forme d'une pyramide à base carrée avec une courte liaison Ti=O (centre E_3, Figure VI.54).

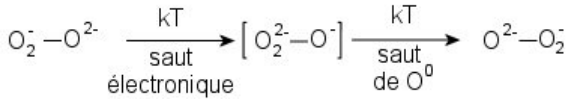
Notons cependant que le mécanisme réel est certainement plus complexe, si nous considérons l'évolution de la concentration des différentes espèces Ti^{3+} sous l'effet du traitement thermique des échantillons (Figure VI.28). D'une part, le centre E_3 est 4 à 5 fois plus concentré que son précurseur le centre E_1 et d'autre part, il n'y a presque plus d'ions Ti^{3+} (mesurables) entre 150 et 300°C. La première constatation implique qu'une partie importante des lacunes d'oxygène n'est pas détectée par RPE et doit donc être associée à des centres diamagnétiques. Il est donc possible que le mécanisme faisant intervenir des déplacements d'atomes O^0, décrit précédemment, soit également efficace (réactions (VI.20) et (VI.21)), à la condition que les paires Ti^{3+}-Ti^{3+} produites possèdent un spin S=0 (interaction de superéchange dominant sur l'interaction directe). La quasi-disparition des ions Ti^{3+} entre 150 et 300°C pourrait aussi s'expliquer par la formation de ces espèces diamagnétiques à partir des centres E_2 et E_1 selon les réactions (VI.23) et (VI.24).

$$Ti^{3+}(E_2) \xrightarrow{kT} Ti^{4+} + e^- \qquad \textbf{(VI.23)}$$

(VI.24)

Le reste des électrons des centres E_2 se recombine alors avec des centres à trou (impuretés, centres O_2^-...). Il apparaît ainsi que la transformation des centres E_1 en centres E_3 est probablement un phénomène assez complexe.

- La formation des agrégats d'espèces oxygénées (centre G_2) pourrait faire intervenir la migration des espèces O_2^- par un mécanisme de saut électronique et atomique (réaction (VI.25)).



(VI.25)

En effet, le transfert thermiquement activé d'un électron d'un ion O^{2-} vers un superoxyde voisin aura pour effet d'affaiblir la liaison chimique entre les deux oxygènes de cette espèce, favorisant ainsi le saut d'un atome d'oxygène entre deux sites voisins. Une telle migration d'atomes d'oxygène pourrait alors produire une accumulation de ces espèces riches en oxygène mais faiblement chargées à certains endroits du matériau. Une ultime capture de trous électroniques pourrait aboutir à la formation d'oxygène moléculaire O_2. Nous n'avons cependant pas observé cette ultime étape par spectroscopie Raman (Figure VI.3).

Dans l'état actuel de nos travaux, ce mécanisme doit être considéré comme une hypothèse de travail. Il a cependant l'avantage d'expliquer toutes les observations faites par RMN–Mössbauer (lacunes d'oxygène) et par RPE (structure et évolution des espèces paramagnétiques).

II.5. Influence de la composition chimique de la hollandite sur les défauts ponctuels induits par irradiations électroniques

Nous reportons dans ce chapitre un bref résumé de notre étude de l'influence de la composition chimique de la hollandite sur sa résistance aux irradiations électroniques, qui est reportée dans l'annexe VI.

Quelle que soit la composition de la hollandite $Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ($C=Cr^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}), les défauts ponctuels paramagnétiques générés par les irradiations électroniques, sont des ions Ti^{3+} et des ions superoxydes O_2^-. Néanmoins, la nature du cation C influe sur les centres à électrons, tout du moins entre Al^{3+} et Ga^{3+}, ne pouvant juger des ions paramagnétiques Cr^{3+} et Fe^{3+}. Ainsi, la Ba-Ga-hollandite posséderait une résistance aux irradiations électroniques plus importante que la Ba-Al-hollandite. Par conséquent, cette étude mériterait d'être approfondie. D'autre part, la concentration des défauts de type Ti^{3+} ou O_2^- semble indépendante du taux d'occupation des tunnels ou de la substitution partielle des ions Ba^{2+} par des ions Cs^+.

III. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS

Ainsi, cette étude montre que la hollandite est un matériau globalement résistant aux irradiations électroniques, tant au niveau de ses propriétés de durabilité chimique, de sa structure et de la faible concentration des défauts ponctuels induits. Les irradiations ont uniquement induit des modifications de l'environnement local des cations du squelette (Fe^{3+}, Al^{3+} Ti^{4+}), résultant d'une augmentation du désordre dans les tunnels, associée à des déplacements d'ions baryum et à la formation de lacunes d'oxygène. La RPE a notamment mis en évidence les défauts ponctuels relatifs à ces modifications autour du titane tels que des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en baryum (centre E_2) et des ions Ti^{3+} associés à une lacune d'oxygène (centre E_1). Des espèces oxygénées de type O_2^- (centre T_r) sont également formées. Ces défauts sont relativement stables dans le temps (au moins deux ans et demi à température ambiante) et en température (disparition entre 150 et 350°C lors de traitements thermiques isochrones de 15 minutes). De plus, leur recuit thermique engendre la création d'autres défauts correspondant à des ions Ti^{3+} de surface de type titanyl (centre E_3) et des agrégats d'oxygène (centre G_2). L'apparition de ces centres indique une séparation des centres à électron et des centres à trou électronique, ce qui suggère qu'à terme ces défauts vont s'accumuler au lieu de se recombiner, pouvant alors engendrer des modifications plus importantes du matériau.

Mais avant tout, il paraît important de comparer les irradiations électroniques externes aux conditions réelles du stockage du césium radioactif. Nous avons conclu, dans le chapitre V (paragraphe II.4.), que ces irradiations simulent principalement les défauts produits par les particule β le long de leur parcours et nous ne reviendrons donc pas sur la différence entre les irradiations externes et la désintégration β du césium.

Néanmoins d'autres différences subsistent, telle l'énergie des particules β, la dose absorbée et la température d'irradiation. Tout d'abord, la désintégration β du césium produit des électrons de 0,514 MeV qui n'engendreront pas de déplacements de baryum, d'après l'énergie de déplacement des ions baryum estimée à 21 eV (Figure VI.21b). Par conséquent, le défaut E_2 ne sera pas formé en grande quantité lors du stockage mais pourra tout de même résulter de la décoration de pièges préexistants par les excitations électroniques induites. De plus, certaines des modifications de l'environnement local des ions Al^{3+} ou Fe^{3+}, résultant d'un réarrangement des cations Ba^{2+} (RMN et spectroscopie Mössbauer), ne seront probablement pas induites. Néanmoins, la désintégration β engendrera des déplacements d'oxygène et des excitations électroniques. Par conséquent, les défauts de type Ti^{3+} (E_1) et O_2^- seront probablement formés. Or, ce sont ces derniers qui conduisent à la formation d'agrégats d'oxygène qui pourraient induire des modifications du matériau.

De plus, ces agrégats sont formés par les recuits isothermes à 300°C des matériaux irradiés et présentent une grande stabilité dans le temps. Par ailleurs, nous avons vu que nos

irradiations ne simulent que les 30 premières années de stockage et donc une éventuelle accumulation de ce type de défauts serait à attendre.

Par conséquent, un des seuls points qui pourrait jouer un rôle sur la résistance aux irradiations de la hollandite est la présence de ces agrégats. Il serait alors important d'effectuer des irradiations directement à haute température (300°C) pour déterminer si le défaut de type agrégats est également formé.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A.-M. Flank, *Journal of Non-Crystalline Solids* **323**, 207 (2003).

[2] J. Teillet, *Les spectroscopies nucléaires RMN et Mössbauer*, Galerne, pp.7-10 (1993).

[3] F. Studer, C. Houpert, M. Toulemonde, E. Dartyde, *Journal of Solid State Chemistry* **91** (2), 225 (1991).

[4] B. M. Gatehouse, *Acta Crystallographica* **C45**, 1674 (1989).

[5] G. Calas, G. Morin, *Spectroscopie de résonances paramagnétiques électroniques: du cristal à l'amorphe, de l'isolant au conducteur*, Galerne, Mont Sainte Odile, pp.C1 (1994).

[6] J. S. Thorp, H. S. Eggleston, *Journal of Materials Science* **4**, 1140 (1985).

[7] R. S. De Biasi, *Journal of Physical Chemical Solids* **57** (1), 137 (1996).

[8] J. S. Thorp, H. S. Eggleston, *Journal of Materials Science Letters* **5**, 54 (1986).

[9] C. Pruvost, D. Courcot, E. Abi Aad, *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 1527 (1999).

[10] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Electron spin resonance of transition metal complexes*, Plenum Press, New York, pp.227-307 (1969).

[11] H. J. Gerritsen, H. R. Lewis, *Physical Review* **119** (3), 1010 (1960).

[12] A. T. Davidson, M. Che, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 9909 (1992).

[13] R. S. De Biasi, A. A. R. Fernandes, M. L. N. Grillo, *Journal of Physical Chemical Solids* **55** (5), 453 (1994).

[14] L. D. Bogomolova, S. V. Stefanovski, A. Y. Troole, E. R. Vance, *Journal of Materials Science* **36**, 1213 (2001).

[15] E. Serwicka, R. N. Schindler, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **127**, 79 (1981).

[16] D. Gourier, L. Colle, A. M. Lejus, D. Vivien, *Journal of Applied Physics* **63** (4), 1144 (1988).

[17] M. Yamaga, T. Yosida, B. Henderson, K. P. O'Donnell, M. Date, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7285 (1992).

[18] Y. Yamada, T. Yosida, Y. Naitoh, N. Kodama, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 4381 (1994).

[19] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, R. O. Kuzian, S. N. Nokhrin, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, M. G. Karkut, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 13813 (2002).

[20] P. F. Chester, *Journal of Applied Physics* **32** (10), 2233 (1961).

[21] A. S. Marfunin, *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in Minerals*, Springer Verlag, pp.257-262 (1979).

[22] D. Gourier, *Seminaire RMN-RPE en chimie du solide*, Galerne, Redon, pp.33-58 (1978).

[23] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron spin resonance: Elementary theory and practical applications*, Chapman and Hall, New York, Londres, pp.192-222 (1986).

[24] J. R. Pilbrow, *Transition ion electron paramagnetic resonance*, Clarendon Press, Oxford, pp.35-42 (1990).

[25] W. Gordy, *Theory and applications of electron spin resonance*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp.132-136 (1980).

[26] J. R. Pilbrow, *Transition ion electron paramagnetic resonance*, Clarendon Press, Oxford, pp.213-218 (1990).

[27] W. Gordy, *Theory and applications of electron spin resonance*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp.49-53; 152-159 (1980).

[28] L. A. Bursill, *Acta Crystallographica* **B35**, 530 (1979).

[29] L. Binet, D. Gourier, C. Minot, *Journal of Solid State Chemistry* **113**, 420 (1994).
[30] W. Low, E. L. Offenbacher, *Solid state Physics* **17**, 154 (1965).
[31] T. Purcell, R. A. Weeks, *The Journal of Chemical Physics* **54** (7), 2800 (1971).
[32] F. S. Gadzhieva, V. F. Anufrienko, *Journal of Structural Chemistry* **23** (5), 686 (1983).
[33] D. L. Carter, A. Okaya, *Physical Review* **118** (6), 1485 (1960).
[34] H. J. Gerritsen, S. E. Harrison, H. R. Lewis, *Journal of Applied Physics* **31** (9), 1566 (1960).
[35] M. Ikebe, Y. Miyako, M. Date, *Journal of the physical Society of Japan* **26** (1), 43 (1969).
[36] V. N. Bogomolov, L. S. Sochava, *Soviet Physics - Solid state* **9** (11), 2647 (1968).
[37] P. F. Chester, *Journal of Applied Physics* **32** (10), 2233 (1961).
[38] S. W. Hodgskiss, J. S. Thorp, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **36**, 303 (1983).
[39] J. Livage, *Seminaire RMN-RPE en chimie du solide*, Galerne, Redon, pp.12-14 (1978).
[40] D. Gourier, *Seminaire RMN-RPE en chimie du solide*, Galerne, Redon, pp.98-122 (1978).
[41] J. R. Pilbrow, *Transition ion electron paramagnetic resonance*, Clarendon Press, Oxford, pp.242-259 (1990).
[42] R. C. Barklie, K. O'Donnen, B. Henderson, *J. Phys. C: Solid State Physics* **11**, 3881 (1978).
[43] W. Gordy, *Theory and applications of electron spin resonance*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp.26-27; 602-603; 653-689 (1980).
[44] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron spin resonance: Elementary theory and practical applications*, Chapman and Hall, New York, Londres, pp.38-48; 498-499 (1986).
[45] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Electron spin resonance of transition metal complexes*, Plenum Press, New York, pp.235-245 (1969).
[46] F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* **84** (1), 237 (1988).
[47] D. Filimonov, Z. Liu, C. Randall, *Materials Research Bulletin* **37** (14), 2373 (2002).
[48] D. Gourier, *Spectroscopie de résonances paramagnétiques électroniques: du cristal à l'amorphe, de l'isolant au conducteur*, Galerne, Mont sainte Odile, pp.C2 (1994).
[49] D. Zwingel, *Solid State Communications* **26**, 775 (1978).
[50] R. D. Iyengar, M. Codell, *Advances in Colloid and Interface Science* **3**, 365 (1972).
[51] C. Naccache, P. Meriaudeau, M. Che, A. J. Tench, *Transactions Faraday Society* **67**, 506 (1971).
[52] D. M. Murphy, E. W. Griffiths, C. C. Roxlands, *Chemical Communications*, 2177 (1997).
[53] L. D. Bogomolova, V. A. Jachkin, S. A. Prushinsky, S. A. Dmitriev, S. V. Stefanovski, Y. G. Teplyakov, F. Caccavale, E. Cattaruzza, *Journal of Non-Crystalline Solids* **210**, 101 (1997).
[54] L. D. Bogomolova, V. A. Jachkin, S. A. Prushinsky, S. V. Stefanovski, Y. G. Teplyakov, F. Caccavale, *Journal of Non-Crystalline Solids* **220**, 109 (1997).
[55] C. P. Poole, *Electron spin resonance*, Wiley-Interscience Publication, pp.597 (1983).
[56] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Electron spin resonance of transition metal complexes*, Plenum Press, New York, pp.206-207 (1969).
[57] R. Denton, B. Mühlschlegel, D. J. Scalapino, *Physical Review B* **7** (8), 3589 (1973).
[58] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier, *Physics Reports* **78** (2), 173 (1981).
[59] R. Kubo, A. Kawabata, S.-I. Kobayashi, *Annual Reviews of Materials Science* **14**, 49 (1984).

[60] G. Mitrikas, C. C. Trapalis, N. Boukos, V. Psyharis, L. Astrakas, G. Kordas, *Journal of Non-Crystalline Solids* **224**, 17 (1998).
[61] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* **17** (6), 975 (1962).
[62] R. N. Edmonds, P. P. Edwards, S. C. Guy, D. C. Johnson, *The Journal of Physical Chemistry* **88** (17), 3764 (1984).
[63] A. Kawabata, *Journal of the Physical Society of Japan* **29** (4), 902 (1970).
[64] H. L. Retcofsky, J. M. Stark, R. A. Friedel, *Analytical Chemistry* **40** (11), 1699 (1968).
[65] A. Skrzypczak, D. Gourier, A. Chabrol, L. Binet, S. Derenne, F. Robert, *en préparation*, (2004).
[66] S. Mrozowski, *Carbon* **26** (4), 531 (1988).
[67] J. M. Garcia-Ruiz, S. T. Hyde, A. M. Carnerup, A. G. Christy, M. J. Van Kranendonk, N. J. Welham, *Science* **302**, 1194 (2003).
[68] M. A. Van Zuilen, A. Lepland, J. Teranes, J. Finarelli, M. Wahlen, G. Arrhenius, *Precambrian Research* **126**, 331 (2003).
[69] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 78ème edition (1997).
[70] G. C. Fryburg, R. A. Lad, *Surface Science*, 353 (1975).
[71] P. Vajda, F. Beuneu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **116**, 183 (1996).
[72] F. Beuneu, P. Vajda, *Radiation Effects and Defects in Solids* **150**, 141 (1999).
[73] J. F. DeNatale, D. G. Howitt, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1**, 489 (1984).
[74] M. Antonini, A. Manara, S. N. Buckley, S. A. Manthorpe, *Journal of Physical Chemical Solids* **46** (3), 287 (1985).
[75] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Arnold, *Journal of Materials Research* **12** (8), 1946 (1997).
[76] D. L. Griscom, C. I. Merzbacher, R. A. Weeks, R. A. Zuhr, *Journal of Non-Crystalline Solids* **258**, 34 (1999).
[77] F. Beuneu, P. Vajda, O. J. Zogal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **158**, 83 (1999).
[78] F. Beuneu, P. Vajda, O. J. Zogal, *Physical Review Letters* **83** (4), 761 (1999).

Conclusion générale

Conclusion générale

La première partie de notre travail consistait en la mise au point d'une méthode de synthèse par voie oxyde (mélange de poudres) sous air de céramiques hollandite, de composition générale $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ avec C cation divalent ou trivalent, destinées au confinement spécifique du césium radioactif. Ce mode d'élaboration pourrait constituer une méthode de préparation de la hollandite alternative à la voie alcoxyde actuellement utilisée au CEA et à l'ANSTO, en vue d'une éventuelle industrialisation.

Au cours de notre travail, nous avons pu montrer la faisabilité technique de la synthèse par voie oxyde de certaines céramiques (Ba,Cs)-hollandites, selon les critères suivants: incorporation totale du césium dans la hollandite (absence de phases secondaires concentrant du césium et de volatilisation du césium au cours de l'élaboration de la céramique) et bonne densification des céramiques. La réussite de cette **synthèse par frittage à l'état solide sous air d'un précurseur obtenu après calcination d'un mélange d'oxydes, de carbonates et de nitrates** repose tout d'abord, sur la grande réactivité et pureté (absence de phosphore et de silicium) du précurseur. Le mode d'élaboration que nous avons mis au point est constitué des principales étapes :

- Calcination sous air des réactifs à 810°C pendant 4 heures en contrôlant particulièrement la pureté du TiO_2 utilisé comme matière première.
- Broyage par attrition du calcinat avec des billes en zircone yttriée.
- Frittage sous air à 1200°C pendant 30 heures.

Néanmoins, ce procédé ne permet pas d'obtenir des céramiques denses et sans phases secondaires concentrant le césium, pour l'ensemble des hollandites $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}) étudiées.

En effet, **la nature du cation C a une forte influence sur le caractère monophasé et sur la microstructure de la céramique obtenue ainsi que sur l'incorporation du césium au sein de la hollandite.** Seule, la céramique de composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ($C=Fe^{3+}$) est obtenue suffisamment dense avec incorporation de la totalité du césium introduit dans la hollandite. En effet, dans le cas où les ions Al^{3+} constituent les seuls cations C, l'incorporation d'une quantité importante de césium dans la hollandite n'a pas été possible en raison vraisemblablement de la taille trop faible des tunnels pour permettre d'accueillir facilement les ions Cs^+. D'autre part, les ions Mg^{2+} et Sc^{3+} ne permettent pas d'obtenir des Ba-hollandites monophasées à des températures envisageables pour pouvoir espérer insérer du césium. Cela peut résulter du caractère fortement réfractaire des oxydes MgO et Sc_2O_3 et/ou des fortes contraintes engendrées par de tels ions (dont le rayon ionique est bien plus important que celui des ions Ti^{4+}) au sein de la structure hollandite. Par ailleurs, les ions Cr^{3+},

tout comme les ions Al^{3+}, conduisent à une densification médiocre des céramiques, en raison vraisemblablement de problèmes diffusionnels des espèces lors du frittage, en accord avec la température de fusion élevée de ces hollandites. Enfin, les ions Ga^{3+}, mais aussi les ions Al^{3+}, engendrent la formation d'une phase parasite riche en césium de type $Cs(Ga/Al)TiO_4$ connue pour sa faible durabilité chimique. **Ainsi, nous avons montré que les ions trivalents Fe^{3+} étaient les mieux adaptés, parmi l'ensemble des cations C étudiés (C=Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}), pour obtenir des céramiques de (Ba, Cs)-hollandites denses et sans phase secondaire contenant du césium. C'est pourquoi nous pensons que les (Ba,Cs)-Fe-hollandites (proche de la composition $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ synthétisée ici) seraient les plus adaptées au confinement du césium radioactif.**

Du point de vue structural, **la nature du cation C détermine la structure adoptée par la hollandite** qui peut être quadratique ou monoclinique selon le rayon ionique du cation C par rapport à celui des cations dans les tunnels (Ba^{2+} et/ou Cs^{+}). En effet, pour des cations C de grand rayon ionique tels que les cations Mg^{2+} et Sc^{3+}, la structure des Ba-hollandites ($Ba_{1,16}C_zTi_{8-z}O_{16}$) est monoclinique alors qu'elle est quadratique pour les cations C= Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+} et Fe^{3+}. Au sein du même type de structure, l'augmentation du rayon ionique des cations C engendre l'**augmentation des paramètres de maille** et particulièrement du paramètre a, ce qui implique une **augmentation de la taille des tunnels**. Ainsi, l'**insertion du césium** est favorisée par l'introduction de cations C de plus grand rayon ionique que les ions Al^{3+}, ce que nous avons mis en évidence lors de nos synthèses de céramiques. Par ailleurs, la nature des cations C influe également sur l'ordonnancement des cations Ba^{2+} et des lacunes dans les tunnels de la structure, pour les Ba-hollandites. En effet, nous avons déterminé que la structure hollandite est une structure modulée pouvant être décrite par le groupe de superespace I4/m (00γ)00 (γ autour de 0,4), à l'aide de monocristaux de hollandite que nous sommes parvenus à synthétiser par flux BaF_2-B_2O_3. Cette modulation est principalement unidimensionnelle selon l'axe c de la structure et repose sur une modulation du taux d'occupation et de la position des ions Ba^{2+} dans les tunnels qui engendre de légères variations en position des cations de la charpente (cations C et Ti^{4+}). La teneur en baryum influe ainsi fortement sur l'ordonnancement des cations Ba^{2+} dans les tunnels. Néanmoins, la nature des cations C influe également, à une moindre échelle, sur l'étendue de cette surstructure, en **contrôlant les interactions des cations Ba^{2+} entre les tunnels voisins** (extension de l'ordre 3D). L'ordonnancement de ces cations s'effectue dans des domaines localisés de plusieurs dizaines d'angstrœms. Pour les (Ba,Cs)-hollandites, la nature du cation C contrôlerait cependant la **répartition des ions Ba^{2+}/Cs^{+} au sein des tunnels**, les ions Cs^{+} s'insérant vraisemblablement à proximité des cations C de rayon ionique élevé. Par contre, la nature du cation C ne semble pas jouer de rôle sur le nombre d'environnements locaux des cations C dans la structure. En effet, bien qu'un seul site cristallographique existe pour les cations C dans la structure quadratique, deux à trois environnements locaux des ions trivalents (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) dans les sites octaédriques ont été mis en évidence. Ils diffèrent par

l'arrangement (c'est-à-dire le nombre) des cations Ba^{2+}/Cs^{+} situés à proximité, leur proportion relative dépendant alors du taux d'occupation des tunnels et de la nature des cations Ba^{2+}/Cs^{+} dans les tunnels. Cette étude structurale des céramiques et des monocristaux de hollandite nous a ainsi permis de déterminer les environnements locaux des différents cations incorporés dans cette matrice. A l'aide de ces bases structurales bien définies, nous avons pu alors conduire le principal objectif de notre travail qui était d'évaluer la **stabilité de la hollandite sous irradiation β et γ émises lors de la désintégration du césium radioactif.**

Les effets de ces irradiations ont été simulées par des irradiations externes par des électrons issus d'un accélérateur Van de Graaff, d'énergie comprise entre 1 et 2,5 MeV.

L'étude des modifications induites dans la hollandite a montré que **ce matériau est globalement résistant aux irradiations électroniques, tant au niveau de ses propriétés de durabilité chimique, de sa structure et de la faible concentration des défauts ponctuels induits.** En effet, ces irradiations ont principalement induit des modifications de l'environnement local des cations du squelette (Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}) résultant d'une augmentation du désordre dans les tunnels associée à des **déplacements d'ions baryum** et de la **formation de lacunes d'oxygène**. La création des défauts ponctuels paramagnétiques a essentiellement été suivie, pour la Ba-hollandite de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, par résonance paramagnétique électronique. Trois défauts ponctuels ont été mis en évidence, **des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en baryum, des ions Ti^{3+} associés à une lacune d'oxygène et des centres à trou électronique de type O_2^-**. Un mécanisme de la formation de ces défauts ponctuels par irradiation a été proposé. Ces défauts, prédits par notre calcul de structure de bande de la hollandite, sont relativement stables dans le temps à température ambiante. D'autre part, le recuit thermique des échantillons irradiés (traitement isochrone entre 50 et 800°C, traitement isotherme à 300°C) engendre la création d'autres défauts issus des défauts précédents correspondant à des **ions Ti^{3+} de surface de type titanyl et des agrégats d'oxygène**. L'étude de l'évolution thermique des défauts primaires est particulièrement importante étant donné l'échauffement de la hollandite pendant les premières années de stockage du césium radioactif (T~300°C au cœur du colis des déchets). La formation de ces centres secondaires indiquent clairement une séparation des électrons et des trous électroniques crées par les irradiations, ce qui suggère que **ces défauts peuvent s'accumuler au lieu de se recombiner**, pouvant à terme engendrer des modifications plus étendues de la structure du matériau.

Comparons alors ces irradiations externes à la désintégration du césium radioactif. L'énergie des électrons utilisés lors de notre étude est supérieure à celle de la majorité des particules β émises par les isotopes du césium radioactif (autour de 0,5 MeV), ce qui conduit à surestimer l'effet des collisions élastiques et donc des déplacements atomiques. En particulier, lors de la désintégration du césium radioactif, la baryum ne sera pas déplacé d'après son énergie de déplacement (évaluée à 21 eV). Ainsi les modifications de l'environnement local des ions Al^{3+} ou Fe^{3+}, résultant d'un réarrangement des cations Ba^{2+}, ne

seront pas induites lors du confinement du césium ainsi que le défaut relatif à des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en ions baryum (ou seulement en faible quantité par décoration de pièges préexistants). Par contre, la désintégration β du césium radioactif engendrera des déplacements d'oxygène et des excitations électroniques. Par conséquent, les défauts relatifs aux cations C (Al^{3+}, Fe^{3+}) en coordinence réduite seront vraisemblablement générés. Si nous extrapolons le comportement de la Ba-Al-hollandite modèle ($Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$) à des (Ba,Cs)-hollandites, des ions Ti^{3+} de coordinence réduite (5) et les centres à trou de type O_2^- seront probablement formés. Or, ce sont ces derniers qui conduisent par traitement thermique à la formation d'agrégats d'oxygène, susceptibles à terme d'induire des modifications plus étendues du matériau. Nos irradiations ne simulant, en outre, que les 30 premières années de stockage, une éventuelle accumulation de ce type de défauts serait à attendre.

Pour les autres compositions de type $Ba_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ (C=Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}), les irradiations électroniques engendrent également des ions O_2^-. Par contre, les signaux relatifs au ions Ti^{3+} ne sont pas ou difficilement observés. Néanmoins, cela n'implique pas que des ions Ti^{3+} ne sont pas générés étant donnée la présence d'espèces paramagnétiques telles que les ions Cr^{3+} et Fe^{3+} qui gênent la détection des défauts paramagnétiques. La hollandite Ba-Ga-hollandite semble présenter une plus grande stabilité que la Ba-Al-hollandite. Par ailleurs, l'ensemble des défauts observées dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a été détectée pour la hollandite $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, révélant que **l'insertion de césium influe peu sur la nature des défauts observés**. Ainsi, pour cette composition, nous pouvons nous attendre également à une séparation des électrons et des trous électroniques lors des traitements thermiques et donc également à la formation d'agrégats d'oxygène. Par contre, ne connaissant pas la nature des centres à électrons formés pour les hollandites au chrome ou au fer et les ions Ti^{3+} associés à une lacune d'oxygène ne semblant pas formés dans la hollandite au gallium, nous ne pouvons pas prévoir si des agrégats d'oxygène seront également formés par traitement thermique des $Ba_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ (C=Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}).

D'autre part, il faut être conscient que ces irradiations électroniques ne simulent que l'effet des particules β (voire γ) émises par le césium radioactif le long de leur parcours. Par conséquent, l'absorption des particules β ou γ et la transmutation du césium en baryum ne sont pas reproduites lors de ces irradiations externes. Par conséquent, des modifications structurales plus importantes que celles observées peuvent être induites au cours de l'auto-irradiation de la matrice.

Ce travail pourrait alors se poursuivre selon plusieurs directions:

- Concernant l'étude de la stabilité de la hollandite sous irradiation βγ:

- Par des irradiations électroniques à haute température (notamment à 300°C, température maximale atteinte par la hollandite au début du stockage du césium radioactif) sur

la hollandite modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ pour savoir si de tels agrégats d'oxygène sont formés car une irradiation à température ambiante suivie d'un traitement thermique n'est pas nécessairement équivalente à une irradiation directe à haute température.

- Par des irradiations aux ions lourds pour permettre de distinguer, de manière univoque, les défauts créés par les interactions élastiques des défauts créés par excitations électroniques afin de confirmer notre mécanisme de création des défauts ponctuels.
- Par l'étude de la stabilité thermique des défauts formés sur les compositions $Ba_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Cr^{3+}$, Ga^{3+}, Fe^{3+}) afin de déterminer si les défauts secondaires observés pour la hollandite modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ sont représentatifs de l'ensemble des hollandites. Néanmoins, la détection de ces défauts secondaires risque d'être délicate en raison de la présence des espèces paramagnétiques Cr^{3+} et Fe^{3+}. Il serait également nécessaire de synthétiser une hollandite au gallium par un autre mode opératoire que celui utilisé dans notre étude telle que la synthèse reposant sur un broyage manuel afin d'éviter la présence d'ions Ti^{3+}. Cela permettrait de confirmer nos premières observations suggérant une plus grande stabilité de la hollandite au gallium par rapport à la hollandite à l'aluminium.
- Par l'étude de l'auto-irradiation de la hollandite, c'est à dire en incorporant soit directement du césium radioactif dans la hollandite, soit en insérant du césium stable que nous rendrions radioactifs par transmutation dans des réacteurs à neutrons thermiques. Néanmoins, les caractérisations de tels matériaux risquent d'être limitées par le nombre de techniques actuellement disponibles pour l'étude de matériaux radioactifs (caractérisations en 'milieu chaud'). Notamment l'étude par RPE ne pourra pas être effectuée.

➢ Concernant la synthèse et les caractérisations des matériaux polycristallins et monocristallins de hollandite

- Par une optimisation de la densification de la (Ba,Cs)-Fe-hollandite synthétisée par voie oxyde en jouant notamment sur le traitement de calcination afin d'avoir la phase hollandite dès cette étape. Le frittage serait alors non réactif favorisant alors une meilleure densification de la céramique.
- Par une étude de la teneur en baryum et en césium de la (Ba,Cs)-Fe-hollandite afin d'atteindre le taux de césium visé de 5% massiques de Cs_2O.
- Par une étude plus poussée de la structure de la hollandite, notamment à partir de monocristaux, afin de déterminer précisément les facteurs contrôlant l'ordonnancement des cations dans les tunnels.

Annexes

Annexe I : Compléments sur le cycle électronucléaire A-1

Annexe II : Compléments structuraux sur les matériaux de type hollandite A-8

Annexe III : Les différentes céramiques de hollandite synthétisées A-10

Annexe IV : Compléments de l'étude de la hollandite par RMN A-22

Annexe V : Irradiations électroniques de la hollandite A-24

Annexe VI : Compléments de l'étude des défauts ponctuels induits par les irradiations électroniques dans le rutile et dans la hollandite A-31

Annexe VII : Principes et appareillages des différentes techniques ou logiciels utilisés A-38

Annexe I: Compléments sur le cycle électronucléaire

I. LE COMBUSTIBLE

I.1. La fabrication du combustible

Le combustible utilisé dans les réacteurs REP (réacteurs à eau pressurisée) est constitué de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi à 3,5% de ^{235}U pour un combustible UOX1, à 3,7% pour le UOX2 et 4,5 % pour le UOX3. La fabrication de ces combustibles résultent de nombreuses étapes détaillées par la suite constituant l'amont du cycle.

I.1.1. L'extraction de l'uranium

L'uranium est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre (2 à 4 g par tonne) notamment dans les granits et dans certains phosphates [1] mais est également très dispersé. Les gisements d'uranium exploités contiennent en général 0,1 à 0,3% d'uranium mais peuvent en contenir jusqu'à 10% [2]. Les minerais sont de différents types tels que la pechblende, l'uraninite (contenant du U_3O_8) ou la brannerite. Les exploitations minières s'effectuent à ciel ouvert ou dans des galeries souterraines selon le gisement. Des précautions doivent être prises pour les mines souterraines afin de fixer les poussières contenant des descendants de l'uranium, notamment le *radon, le thorium et le radium*. Pour éviter ces poussières, une nouvelle méthode d'extraction consiste à injecter dans le sol un acide qui lixivie l'uranium et à récupérer la solution.

Les principaux producteurs miniers sont le Canada et l'Australie. Les ressources d'uranium des pays du monde occidental dont l'extraction se ferait à des conditions économiques acceptables sont de l'ordre de 1,7 Millions de tonnes. Si l'on ajoute les ressources supplémentaires estimées dans le prolongement des gisements actuels et les ressources spéculatives liées à la découverte de nouveaux gisements, les ressources totales en uranium seraient comprises entre 10 et 20 millions de tonnes [1]. Par conséquent, elles semblent inépuisables par rapport à celles de l'énergie fossile.

Les minerais contiennent alors **0,2 % d'uranium**. Ils doivent être concentrés jusqu'à des teneurs de l'ordre de **70%**. Cette opération consiste à dissoudre l'uranium contenu dans les minerais par de l'acide sulfurique ou du carbonate de soude (rendement de 95%) puis à l'extraire dans un solvant organique pour ensuite le faire précipiter sous forme d'uranates appelés le 'yellow cake'. Le traitement d'une tonne de minerai donne environ 3 kg de concentré. L'utilisation de l'uranium dans le combustible exige aussi une grande pureté de l'oxyde d'uranium (99,9%) afin d'éviter la présence d'impuretés poisons, c'est à dire

absorbant les neutrons. Les concentrés sont alors purifiés soit par extraction par le TBP (acronyme de Tri-Butyl-Phosphate) avant fluoration en UF_6 ou par distillation de UF_6. Le rendement de cette étape de conversion en hexafluorure d'uranium atteint 99,5%, n'engendrant ainsi qu'une quantité réduite de déchets radioactifs.

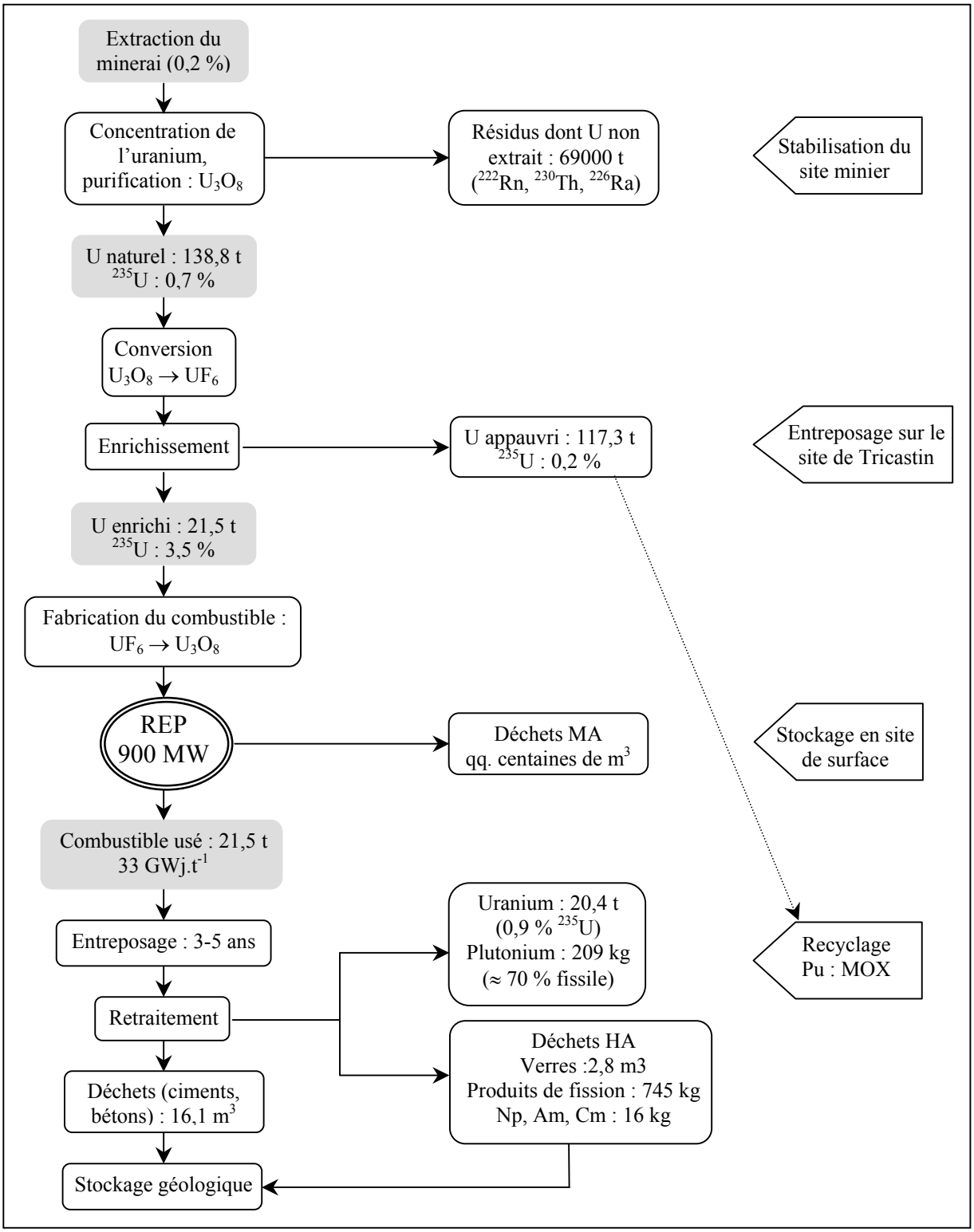


Figure A.I.1 : Les diverses opérations du cycle fermé du combustible usé concernant 21,5 t de combustible UO_2 enrichi à 3,5% en ^{235}U [3].

I.1.2. L'enrichissement de l'uranium

L'uranium naturel contenant **0,7% de ^{235}U** est alors enrichi pour son utilisation comme combustible dans les réacteurs REP. Cette étape repose sur la diffusion gazeuse de l'UF_6 à travers des parois poreuses (état gazeux dès 56°C), d'où l'étape de conversion décrite précédemment. La vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire. Ce procédé utilise ainsi la très faible différence de masse de $^{235}UF_6$ et de $^{238}UF_6$ (rapport de 1,002) impliquant que le gaz diffusé de l'autre côté de la paroi a un enrichissement égal à 1,002 fois celui qu'il avait auparavant. Par conséquent, un grand nombre d'étapes de diffusion en cascades est nécessaire pour enrichir jusqu'à **3,5%** de ^{235}U (de l'ordre de 1400). La production d'1 kg d'uranium à 3,1 % demande 6,2 kg d'U naturel et fournit alors 5,2 kg d'*uranium appauvri à 0,2%* qui est ensuite défluoré en U_3O_8. L'uranium appauvri constitue alors un déchet ou peut être ajouté au plutonium issu du retraitement du combustible usé pour former un combustible MOX (Mixed Oxide). Les besoins français sont de 1300 tonnes d'uranium enrichi par an [2].

I.1.3. La fabrication du combustible

Après l'enrichissement, UF_6 est transformé en dioxyde d'uranium par pyrohydrolyse vers 300°C suivie d'une réduction par le dihydrogène vers 700°C. La poudre de UO_2 ainsi récupérée est frittée à 1700°C sous forme de pastilles de 8,2 mm de diamètre et 15 mm de hauteur. Les pastilles sont ensuite empilées dans des gaines de 3,66 mètres de hauteur. Ces crayons remplis d'helium sont regroupés en assemblage qui contiennent 264 crayons. Le cœur du réacteur contient 157 assemblages soit 11 millions de pastilles, soit 82 tonnes de UO_2 [1, 2]. Cette division du dioxyde d'uranium est nécessaire car il est très mauvais conducteur de chaleur.

L'ensemble de ces étapes de fabrication produit des déchets radioactifs dont la gestion est détaillée par la suite.

I.2. L'évolution de la composition du combustible

Comme cela a été détaillé dans le chapitre I de ce mémoire, la composition du combustible évolue au cours de son utilisation de par la disparition de l'^{235}U et la formation des produits de fission et des transuraniens. Après 3 ans dans le réacteur, sa composition est donnée par le Tableau A.I.1.

Le retraitement du combustible usé pour récupérer l'uranium et le plutonium produit les déchets de haute activité constitués des solutions de produits de fission issues du procédé PUREX. Ils sont actuellement vitrifiés dans un verre brorosilicaté R7T7 dont les propriétés sont détaillées par la suite.

Tableau A.I.1 : inventaire au déchargement du réacteur par tonne de combustible uranium. Cas d'un REP de 900 MW pour un taux de combustion de 33 GWj.t^{-1} utilisant un combustible enrichi à 3,5 % [4].

Radionucléides	Période (année)	Quantité (g.t^{-1}U)	Eléments de la descendance
Uranium			
^{235}U	7,08.10^{8}	10286	
^{236}U	2,34.10^{7}	4096	
^{238}U	4,47.10^{9}	940377	
total uranium		*954759*	
Plutonium			
^{238}Pu	87,7	154	^{234}U (2,4.10^{5} ans), ^{230}Th
^{239}Pu	24119	5730	^{235}U
^{240}Pu	6569	2211	^{236}U
^{241}Pu	14,4	1182	^{241}Am
^{242}Pu	3,7.10^{5}	489	^{238}U
total plutonium		*9766*	
Actinides mineurs			
^{237}Np	2,14.10^{6}	410	^{233}Pa (27 jours), ^{233}U (1,6.10^{5} ans), ^{229}Th
^{241}Am	432,2	205	^{237}Np
^{243}Am	7380	102	^{239}Np (2,3 jours), ^{239}Pu
^{244}Cm	18,1	23	^{240}Pu
^{245}Cm	8500	3	^{241}Pu
total actinides mineurs		*743*	
Produits de fission à vie moyenne			
^{90}Sr	28	489	
^{137}Cs	30	1131	
total produits de fission à vie moyenne		*1620*	
Produits de fission à vie longue			
^{79}Se	70000	5	
^{93}Zr	1,5.10^{6}	721	
^{99}Tc	2,1.10^{5}	824	
^{107}Pd	6,5.10^{6}	205	
^{126}Sn	10^{5}	21	
^{129}I	1,57.10^{7}	182	
^{135}Cs	2.10^{6}	358	
^{151}Sm	93	15	
total produits de fission à vie longue		*2331*	
total ensemble des produits de fission		*34675*	

I.3. Le confinement des solutions de produit de fission: quelques propriétés du verre borosilicaté R7T7

L'ensemble des solutions de produits de fission est actuellement stocké dans un verre R7T7. La composition de ce verre d'aluminoborosilicate de sodium a été optimisée pour l'incorporation de la totalité de ces déchets (40 éléments différents, Tableau I.3 du chapitre I) par un procédé de vitrification relativement simple (Tableau I.2 du chapitre 1). Ce verre devait satisfaire notamment plusieurs contraintes technologiques, exposées dans le paragraphe I.2.2. du chapitre I mais surtout présenter de bonnes performances au long terme, détaillées par la suite.

Ce verre est tout d'abord caractérisé par une très bonne résistance à l'eau [5-7]. En effet son altération par l'eau voit la formation rapide en surface d'un gel protecteur résultant de la recondensation de certains de ses éléments (silicium, métaux de transition, terres rares et actinides). Le développement de ce gel limite par la suite l'accès de l'eau au verre sain et induit la diminution de la vitesse d'altération de 2 à 4 ordres de grandeur [8]. Ainsi, le relâchement des radionucléides est réduit. Les taux de lixiviation des éléments actifs à la température ambiante à l'équilibre sont donnés par le Tableau A.I.2.

Tableau A.I.2 : Vitesses d'altération à l'équilibre du verre R7T7 à température ambiante dans l'eau.

éléments	^{137}Cs et alcalins	^{90}Sr	Ce, Ru	Actinides
Vitesse g.cm^{-2}j^{-1}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-7}

De plus, ce verre présente une excellente tenue à l'auto-irradiation. Les effets de la désintégration des radionucléides ont été simulés par incorporation d'actinides mineurs de durée de vie relativement courtes (^{241}Am, ^{238}Pu, ^{244}Cm) ou par irradiations externes. Ces irradiations ne semblent pas affecter sa tenue mécanique malgré la formation de bulles d'helium, n'induit pas non plus de dévitrification ou de modification importante de son altérabilité (moins d'un ordre de grandeur [5]) ou de son pouvoir de confinement bien que ce verre soit sensible à la radiolyse [3]. Des faibles variations de sa densité ont été cependant observées (de l'ordre de 1% [5]). Le gonflement induit par les dégâts d'irradiation présente une saturation aux doses supérieures à 2.10^{18} désintégrations α et reste inférieur à 0,6 % [8]. L'irradiation engendre aussi une diminution de la fragilité du verre mais une augmentation de sa résistance à la fracturation [5]. Peu de modifications sont alors produites au niveau de sa microstructure.

Ce verre possède aussi une très faible tendance à la recristallisation en raison de sa haute température de transition vitreuse T_g (502°C [5]). Cette propriété permet d'éviter la formation de phases cristallines concentrant certains radionucléides qui peuvent être de faible durabilité chimique ou la production de fractures ou de porosité. Initialement, le verre est relativement homogène, les phases cristallines ne représentant que quelques % du volume du R7T7.

Enfin, le verre R7T7 possède une bonne stabilité chimique, d'une part en raison du T_g mais aussi de sa conductivité thermique (1 W m^{-1} K^{-1} [3, 5]) et de son coefficient d'expansion thermique (8,3 10^{-6} K^{-1}).

II. LE STOCKAGE OU L'ENTREPOSAGE DES DECHETS NUCLEAIRES

Les déchets nucléaires issus de la fabrication, de l'utilisation (démantèlement des centrales nucléaires) et du retraitement du combustible sont classifiés en France en 4 catégories: les déchets de très faible (TFA), de faible (FA), de moyenne (MA) et de haute

activité (HA). Leur origine et leurs caractéristiques sont exposées dans le Tableau I.1 du chapitre I. A chaque catégorie est associée une gestion particulière (Tableau A.I.3), le plus souvent en cours d'étude.

Tableau A.I.3. Gestion des différents catégories de déchets radioactifs.

<table>
<tr><td>Type de déchets</td><td>Déchets à vie courte (<30 ans)</td><td>Déchets à vie longue</td></tr>
<tr><td>TFA</td><td colspan="2">En cours d'implantation (stockage de surface)</td></tr>
<tr><td>FA</td><td rowspan="2">En exploitation
Centre de l'Aube</td><td>Filières à l'étude</td></tr>
<tr><td>MA</td><td rowspan="2">Filières à l'étude. Loi de 1991</td></tr>
<tr><td>HA</td></tr>
</table>

Les déchets TFA, FA et MA contenant les radionucléides à vie courte sont solidifiés et enrobés de mortier ou de béton sous forme de colis dans des fûts ou des conteneurs métalliques ou en béton pour éviter la dispersion de leur radioactivité. Ils sont ou vont être stockés en surface au centre de l'Aube [9, 10]. Dans ce centre de stockage, les fûts de béton sont placés dans des cases de béton et les interstices entre les fûts sont comblés par du béton ou du gravier. Lorsque la case est pleine, elle est recouverte d'une dalle de béton et enrobée de polyuréthane. A la fin de l'exploitation du site, l'ensemble des cases entre lesquelles est aussi déposée de la terre est recouvert d'une couverture multicouche étanche argileuse.

La gestion des déchets FA à vie longue est actuellement à l'étude. Vraisemblablement, les fûts de béton les contenant seraient stockés en subsurface (moins de 15 mètres de profondeur) plutôt que dans des couches géologiques profondes. Peu d'informations sont disponibles sur leur gestion mais il faut savoir que cette classification des déchets est relativement récente (Tableau A.I.3). Auparavant la classification reposait uniquement sur l'activité des radioéléments et non sur leur durée de vie.

Les déchets MA à vie longue et HA sont destinés à être stockés dans des couches géologiques profondes, si cette solution est adoptée par le gouvernement à l'issue des études incitées par la loi de 1991. Pour assurer la pérennité du conditionnement de ces déchets, ce stockage est composé de plusieurs barrières [11]:

- Le colis du déchet correspondant à un conteneur d'acier inoxydable, à l'intérieur duquel est conditionnée la matrice incorporant ces déchets (verre R7T7 actuellement ou les matrices spécifiques envisagées).
- La barrière ouvragée qui regroupe des argiles ou des matériaux cimentaires disposés entre le colis et la géosphère.
- La barrière géologique, c'est-à-dire la roche dans laquelle est placé le site de stockage (à 500-700 mètres de profondeur). En france, deux types de formations géologiques sont actuellement retenues : le granite (à Charroux-Civray (Vienne 86) et l'argile (à Bure (Meuse 55) et à Marcoule (Gard 30)) [12]. En effet, il faut choisir des formations géologiques dans lesquelles les écoulements d'eau sont faibles et les risques de séismes inexistants.

III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE I

[1] C. Lewiner, *Les centrales nucléaires*, Que sais-je, 1037, Presses universitaires de France, (1988).

[2] J. L. Vignes, G. Andre, F. Kapola, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux & matériaux*, Union des physiciens Société Française de Chimie, pp.315-328 (1997-1998).

[3] J. Lefèvre, *Les déchets nucléaires*, Collection du commissariat à l'énergie atomique, (1986).

[4] J. P. Schapira, *Les déchets nucléaires*, Les Editions de Physique, (1997).

[5] H. Matzke, E. Vernaz, *Journal of Nuclear Materials* **201**, 295 (1993).

[6] E. Y. Vernaz, J. L. Dussossoy, *Applied Geochemistry* (Suppl. Issue n°1), 13 (1992).

[7] Y. Inagaki, K. Idemitsu, T. Arima, T. Maeda, H. Ogawa, F. Itonaga, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **713**, 589 (2002).

[8] R. Vacher, P. Toulhoat, *Matériaux du nucléaire*, Tec & Doc, Londres, pp.219-230 (2000).

[9] J. Teillac, *Les déchets nucléaires*, Que sais-je, 2385, Presses universitaires de France, (1988).

[10] A. Faussat, *Les déchets nucléaires*, Stock, (1997).

[11] D. Alexandre, *Les déchets nucléaires*, Les Editions de Physique, pp.181-202 (1997).

[12] Stratégies et programmes des recherches sur la gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, *www.recherche.gouv.fr/technologie/energie/conj2.pdf*.

Annexe II: Compléments structuraux sur les matériaux de type hollandite

I. LA HOLLANDITE, STRUCTURE DERIVEE DU RUTILE

La hollandite possède une structure dérivée du rutile comme l'illustre la Figure A.II.1. En effet, de simples rotations de 45° des groupes constitués de 4 chaînes d'octaèdres (encerclés dans la Figure A.II.1) parallèles à l'axe c_r (indice R pour le rutile), dans le sens horaire ou anti-horaire alternativement permettent de transformer la structure rutile en hollandite. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à des propriétés similaires entre la hollandite et le rutile [1-3]. Cependant, dans la structure rutile, il n'existe pas de tunnels de taille suffisamment large pour accueillir de gros cations tels que le césium ou le baryum.

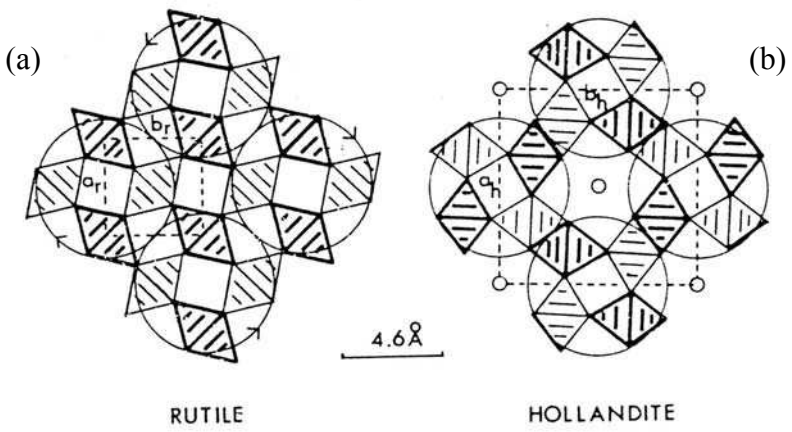


Figure A.II.1 : (a) projection de la structure rutile dans le plan perpendiculaire à l'axe c_r et (b) de la structure hollandite dans le plan perpendiculaire à l'axe c_h [1].

II. LA STRUCTURE DE LA HOLLANDITE

II.1. Critère de stabilité de la hollandite

Kesson & White ont défini un critère de stabilité de la hollandite t_H sur des considérations géométriques basées sur l'adaptation de la taille des cations A dans leur cavité dont la taille dépend de la nature des cations (B,C) présents dans les sites octaèdriques. t_h est exprimé par l'équation (A.II.1). Plus le facteur t_H se rapproche de 1, plus la hollandite est stable [4].

$$t_H = \frac{[(r_A + r_{ox})^2 - \frac{1}{2}(r_{B,C} + r_{ox})^2]^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\frac{3}{2}}(r_{B,C} + r_{ox})} \quad \textbf{(A.II.1)}$$

où r_A est le rayon ionique du cation dans les tunnels, r_{ox} le rayon ionique de l'oxygène et $r_{B,C}$ le rayon moyen des cations dans les sites octaédriques.

II.2. Symétrie de la structure

La symétrie adoptée par la hollandite dépend de la nature des cations A et (B,C). De nombreux auteurs ont tenté de décrire la frontière entre ces deux structures, notamment Vicat et al. [5]. Ils considèrent que la maille quadratique n'est pas déformée tant que la somme des rayons ioniques du cation A et de O^{2-} est supérieure à la distance entre le centre et un sommet de la cavité prismatique, ce qui se traduit par l'équation (A.II.2).

$$\begin{aligned} r_A + r_{Ox} &> d[centre A - O(1)] \\ r_A + r_{Ox} &> \frac{1}{2} \cdot \left[c^2 + \frac{2}{9} a^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad \textbf{(A.II.2)}$$

Ces auteurs ont alors déterminé la dépendance des paramètres de maille a et c en fonction des rayons ioniques des cations (B,C) qui correspondrait à l'équation (A. II.3).

$$\begin{aligned} a &= 4{,}4 \cdot r_{B,C} + 7{,}36 \\ c &= 1{,}4 \cdot r_{B,C} + 2{,}12 \end{aligned} \quad \textbf{(A. II.3)}$$

Ainsi, la structure de la hollandite est quadratique si $\bar{r}_A > 1{,}26 \cdot (\bar{r}_B + 1{,}6) - r_{ox}$, comme l'illustre la Figure II.1 du Chapitre II.

Zhang [6] a aussi défini cette frontière entre la structure quadratique et monoclinique sur des considérations géométriques (basées aussi sur la diagonale du prisme à base carrée) en tenant compte des déplacements des cations A au sein de leur polyèdre de coordination (d'où le 0,15 dans l'équation (A. II.4). Ainsi, la structure serait quadratique si le rayon ionique des cations A satisfait l'équation (A. II.4).

$$\bar{r}_A > \sqrt{2} \cdot (\bar{r}_B + r_{ox}) - r_{ox} + 0{,}15 \quad \textbf{(A. II.4)}$$

III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE II

[1] L. A. Bursill, *Acta Crystallographica* **B35**, 530 (1979).
[2] L. A. Bursill, G. Grzinic, *Acta Crystallographica* **B36**, 2902 (1980).
[3] S. E. Kesson, T. J. White, *Proceedins of the Royal Society of London* **A405**, 295 (1986).
[4] S. E. Kesson, T. J. White, *Journal of Solid State Chemistry* **63** (1), 122 (1986).
[5] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. T. Qui, *Acta Crystallographica* **B42**, 162 (1986).
[6] J. Zhang, C. W. Burnham, *American Mineralogist* **79**, 168 (1994).

Annexe III: Les différentes céramiques de hollandite synthétisées

Dans cette annexe, nous présenterons tout d'abord les réactifs utilisés lors de nos synthèses par voie oxyde et notamment leurs impuretés, à l'origine d'une partie des phases parasites présentes dans nos matériaux. La recherche de l'origine de la phase parasite riche en phosphore sera décrite, dans un deuxième temps. Par la suite, nous donnerons un tableau récapitulatif de la majorité des céramiques de hollandite que nous avons élaborées en donnant les principales étapes de leur mode d'élaboration, les phases secondaires observées, la composition réelle de la hollandite ainsi que ses paramètres de maille. Enfin, nous reporterons un ensemble de données cristallographiques issues de la littérature concernant quelques hollandites de la littérature de composition proche des nôtres pour faciliter nos discussions du chapitre III.

I. REACTIFS

Les réactifs utilisés au cours de nos synthèses sont listés dans le Tableau A.III.1, en détaillant leur pureté, leur origine et leur température de fusion.

Tableau A.III.1: Quelques caractéristiques des réactifs utilisés pour nos synthèses.

Produit	Pureté (%)	Impuretés principales	Fournisseur	T_{fusion} (°C) [1]
$BaCO_3$	99,5	Sr, Ca, Na, K	Prolabo, Normapur	1555
$Ba(NO_3)_2$	99,999	Fe, S, Co, Ca, Al	Aldrich	590
Cs_2CO_3	99,9+	Fe		792
$CsNO_3$	99,99	Rb, Si, Fe, K, Al	Aldrich	414
α-Al_2O_3	99,99	K, Si, Na, Fe, Ca	Baikalox	2045
TiO_2 anatase	99,9+	K, Zr, Al, Ca, Na, Si, Nb	Aldrich	1843
TiO_2 rutile (TRHP1)	99,7	Nb, P, S, F, V, Na	Kerr-McGee Pigments	1843
TiO_2 rutile (RU2)	98	Al	Kerr-McGee Pigments	1843
TiO_2 rutile (RU5)	99	-	Kerr-McGee Pigments	1843
Cr_2O_3	99	-	Alfa Aesar	2435
Fe_2O_3	99	Pb	Prolabo, Rectapur	1565
Ga_2O_3	99,99	-	Metaleurope	1900
Sc_2O_3	99,9	Nd, Yb, Lu, Y, Gd	Alfa Aesar	2485
MgO	96+	Na, Ca, Ba, Fe, K	Prolabo Normapur	2826

II. ORIGINE DE LA PHASE PARASITE RICHE EN PHOSPHORE ET BARYUM

La majorité de nos céramiques de composition $Ba_xC_zTi_{8-z}O_{16}$ présente une phase parasite non identifiée riche en baryum et en phosphore (d'après les spectres EDX). Elle résulte probablement des impuretés de phosphore qui représentent environ 600 ppm en masse de la céramique d'après les analyses chimiques, pouvant provenir de pollutions lors de l'élaboration du matériau ou des matières premières. Ayant changé plusieurs fois de matériel de synthèse (mortier, verres de montre..) sans amélioration, il apparaît que le phosphore provient des réactifs. Or, les deux réactifs communs à l'ensemble des compositions que nous avons préparées est le carbonate de baryum et le dioxyde de titane pris sous la forme d'anatase et fourni par Aldrich. D'après les fiches de données techniques correspondantes, aucun de ces deux réactifs ne contiendrait de phosphore. Néanmoins, Loezos et al. précisent qu'ils effectuent leur synthèse de hollandite à partir de rutile ne contenant pas de phosphore [2], ce qui laisse présager que notre dioxyde de titane est vraisemblablement le responsable de cette pollution. Ainsi, plusieurs hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ont été synthétisées avec différents précurseurs de TiO_2 et de baryum (nitrate de baryum) donnés dans le Tableau A.III.1, pour contrôler l'effet de la pureté de ces matières premières. Ces matériaux ont été synthétisés par simple frittage (sans attrition) à 1320°C 30 heures, traitement thermique permettant d'obtenir des hollandites monophasées avec le précurseur anatase (Aldrich) que nous avons le plus souvent utilisé.

La céramique synthétisée à partir de nitrate de baryum présente toujours la phase parasite riche en phosphore, comme l'illustre la Figure A.III.1 a.

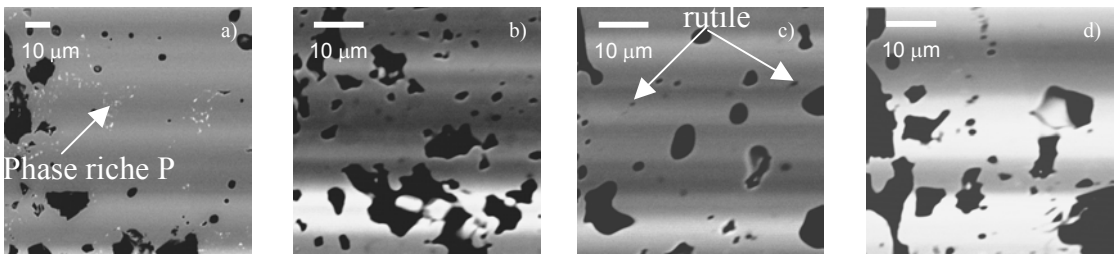


Figure A.III.1: Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des hollandites $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ synthétisées à partir de $BaNO_3$ (a), de TiO_2 TRHP1 (b), UR2 (c) et UR5 (d).

Par conséquent, le phosphore ne provient pas du carbonate de baryum, mais bien du dioxyde de titane. En effet, les échantillons obtenus à partir des différents lots de rutile ne présentent pas cette phase (Figure A.III.1 b, c, d). Néanmoins, la céramique synthétisée à partir de TiO_2 RU2 est polyphasée (Figure A.III.1 c et Tableau A.III.2), la présence de phases secondaires suggérant une faible réactivité de ce précurseur. Par ailleurs, les deux autres échantillons, obtenus monophasés à partir de TiO_2 TRHP1 et RU5 (Figure A.III.1 b et d), semblent plus poreux que ceux synthétisés précédemment à partir d'anatase, montrant aussi que le rutile est moins réactif que l'anatase.

Tableau A.III.2: Céramiques hollandites de type $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ synthétisées avec différents TiO_2.

TiO_2	phases parasites	microstructure
TiO_2 rutile TRHP1	-	assez poreux
TiO_2 rutile RU2	^{M}Ba, Ti, O; $^{M,X}TiO_2$	peu poreux
TiO_2 rutile RU5	-	assez poreux

Par conséquent, nous avons retenu pour les synthèses des hollandites suivant cette étude de la recherche de la phase parasite enrichie en baryum et en phosphore, le rutile de plus grande pureté TRHP1 (Tableau A.III.1) permettant d'obtenir la céramique monophasée. Néanmoins, nous nous attendons alors à des céramiques de plus faible densité qu'en utilisant l'anatase.

III. CERAMIQUES DE HOLLANDITE PREPAREES AU COURS DE CETTE ETUDE

Tableau A.III.3 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des échantillons synthétisés par voie alcoxyde et oxyde. Les phases parasites sont détectées par MEB (exposant M) ou par diffraction des rayons X (exposant X). La composition réelle des échantillons a été déterminée dans certains cas par microsonde électronique (exposant E) ou par analyse chimique (exposant A). La densité réelle de la céramique a été déterminée d'après le principe de la poussée d'Archimède dans du toluène et sa densité théorique a été déterminée à partir de ses paramètres de maille.

Compositon théorique	Broyage	Frittage	Phase parasite[1]	Composition réelle	a (Å)	c (Å)	V(Å^3)	Densité: d ; d_{th} (g.cm^{-3})
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O	$^{E}Ba_{1,17}Al_{2,28}Ti_{5,71}O_{16}$ $^{A}Ba_{1,29}Al_{2,59}Ti_{5,41}O_{16}$	9,969	2,923	290,5	3,86; 4,286
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 20h	^{M}Ba, P, O		9,967	2,924	290,5	-; 4,287
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 10h	^{M}Ba, P, O	$^{A}Ba_{1,15}Al_{2,44}Ti_{5,60}O_{16}$	9,967	2,924	290,4	-; 4,285
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1200°C 96h	$^{M,X}Ba_2Ti_9O_{20}$, $^{X2}TiO_2$		9,970	2,924	290,6	
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	Argon, 1320°C 20h	^{M}Ba, P, O; $^{X2}TiO_2$					
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel, 160 µm	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O		9,970	2,923	290,6	3,91; 4,285
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O		9,970	2,924	290,6	4,20; 4,284
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 96h			9,970	2,924	290,6	4,06; 4,285
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h		$^{A}Ba_{1,25}Al_{2,49}Ti_{5,51}O_{16}$ $^{E}Ba_{1,18}Al_{2,32}Ti_{5,67}O_{16}$	9,968	2,923	290,4	4,06; 4,287
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1150°C 30h		$^{A}Ba_{1,22}Al_{2,53}Ti_{5,50}O_{16}$	9,970	2,924	290,6	4,12; 4,284
[3]$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O					
[4]$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O (faible), $^{X2}TiO_2$					
[3,4]$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O (faible), $^{X}TiO_2$					
$Ba_{1,16}Al_{2,24}Cr_{0,08}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M,E}Ba, P, O	$^{E}Ba_{1,17}Al_{2,22}Cr_{0,05}Ti_{5,71}O_{16}$	9,972	2,924	290,8	3,84; 4,293
$Ba_{1,16}Al_{2,312}Cr_{0,008}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M,E}Ba, P, O	$^{E}Ba_{1,13}Al_{2,30}Cr_{0,003}Ti_{5,70}O_{16}$	9,969	2,923	290,5	-; 4,274
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O	$^{E}Ba_{1,21}Al_{2,38}Ti_{5,61}O_{16}$	9,963	2,924	290,2	3,88; 4,319

[1] La composition de la phase parasite contenant Cs et Si n'a pas été déterminée, le plus souvent, car cette phase était de trop petite taille par rapport à la dimension de la poire d'analyse EDX ou microsonde. Seuls les éléments différant très nettement de la matrice sont alors indiqués.

[2] Pas identifié avec certitude car seule la raie DRX la plus intense est observée très faiblement.

[3] Réactif $Ba(NO_3)_2$ au lieu de $BaCO_3$.

[4] Réactif TiO_2 rutile de type THRP1 au lieu de TiO_2 anatase.

Compositon théorique	Broyage	Frittage	Phase parasite[1]	Composition réelle	a (Å)	c (Å)	V(Å^3)	Densité: d ; d_{th} (g.cm^{-3})
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	manuel	1320°C 20h	^{M}Ba, P, O		9,960	2,923	290,0	-; 4,321
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	manuel	1320°C 10h	^{M}Ba, P, O		9,954	2,922	289,5	-; 4,321
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	manuel	1200°C 96h	$^{M,X}Ba_2Ti_9O_{20}$, $^{X2}TiO_2$					
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	Argon, 1320°C 20h	^{M}Ba, P, O					
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel,160 µm	1320°C 96h	^{M}Ba, P, O					
[5]$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 10h	^{M}Ba, Ti, O	$^{A}Cs_{0,03}Ba_1Al_{1,68}Ti_{6,23}O_{16}$	9,970	2,923	290,6	-, 4,322
[5]$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1320°C 82h		$^{A}Cs_{0,01}Ba_{0,9}Al_{1,91}Ti_{6,12}O_{16}$				
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1200°C 10h	$^{X}BaTi_4O_9$, $^{X}Al_2O_3$, $^{X}TiO_2$	$^{A}Cs_{0,05}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,69}O_{16}$				
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	manuel	1200°C 96h	$^{X}Ba_2Ti_9O_{20}$ $^{X}TiO_2$	$^{A}Cs_{0,006}Ba_{1,12}Al_{2,34}Ti_{5,68}O_{16}$				
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	$^{M,X}TiO_2$, $^{X}Al_2O_3$, $^{X}Ba_2Ti_9O_{20}$	$^{A}Cs_{0,015}Ba_{1,22}Al_{2,49}Ti_{5,52}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,05}Ba_{1,17}Al_{2,30}Ti_{5,67}O_{16}$	9,972	2,923	290,7	4,21; 4,320
$Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 96h	$^{X}Ba_2Ti_9O_{20}$, $^{X}TiO_2$ ^{M}Cs, Si, O	$^{A}Cs_{0,007}Ba_{1,21}Al_{2,50}Ti_{5,52}O_{16}$	9,972	2,924	290,7	4,23; 4,320
[5]$Cs_{0,1}Ba_{1,06}Al_{2,22}Ti_{5,78}O_{16}$	manuel	1320°C 10h	$^{M,E}Ba_2Ti_9O_{20}$	$^{A}Cs_{0,05}Ba_{1,06}Al_{2,27}Ti_{5,76}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,02}Ba_{1,09}Al_{2,20}Ti_{5,80}O_{16}$	9,975	2,923	290,9	-, 4,290
[5]$Cs_{0,1}Ba_{1,06}Al_{2,22}Ti_{5,78}O_{16}$	manuel	1320°C 82h		$^{A}Cs_{0,006}Ba_{1,02}Al_{2,24}Ti_{5,81}O_{16}$				
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	manuel	1200°C 30h	$^{X}BaTi_4O_9$	$^{E}Cs_{0,18}Ba_{1,01}Al_{1,07}Fe_{1,04}Ti_{5,87}O_{16}$				
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,14}Fe_{1,14}Ti_{5,72}O_{16}$	manuel	1200°C 30h		$^{A}Cs_{0,15}Ba_{0,99}Al_{1,31}Fe_{1,12}Ti_{5,64}O_{16}$	10,055	2,948	298,0	3,71; 4,412
[6]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	manuel	1320°C 30h	$^{M,X}CsAl(Ti,Si)O_4$	$^{A}Cs_{0,27}Ba_{1,02}Al_{1,47}Fe_{0,84}Ti_{5,70}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,21}Ba_{1,06}Al_{1,45}Fe_{0,78}Ti_{5,75}O_{16}$	10,043	2,943	296,8	-; 4,417
[6]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,14}Fe_{1,14}Ti_{5,72}O_{16}$	manuel	1320°C 30h	$^{M,X}CsAl(Ti,Si)O_4$	$^{A}Cs_{0,26}Ba_{1,04}Al_{1,16}Fe_{1,15}Ti_{5,69}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,26}Ba_{1,07}Al_{1,04}Fe_{1,16}Ti_{5,75}O_{16}$	10,062	2,950	298,7	4,08; 4,402
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	^{M}Cs, Si, O	$^{A}Cs_{0,13}Ba_{1,13}Al_{1,64}Fe_{0,95}Ti_{5,45}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,25}Ba_{1,05}Al_{1,43}Fe_{0.80}Ti_{5,74}O_{16}$	10,042	2,942	296,7	4,28; 4,420
[7]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h		$^{A}Cs_{0,12}Ba_{1,07}Al_{1,59}Fe_{0,95}Ti_{5,53}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,25}Ba_{1,04}Al_{1,44}Fe_{0,80}Ti_{5,73}O_{16}$				
[8]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	^{M}Cs, Si, O	$^{A}Cs_{0,11}Ba_{1,05}Al_{1,61}Fe_{0,96}Ti_{5,52}O_{16}$ $^{E}Cs_{0,22}Ba_{0,98}Al_{0,97}Fe_{1,03}Ti_{5,96}O_{16}$	10,043	2,942	296,7	4,26; 4,419

[5] Réactif Cs_2CO_3 au lieu de $CsNO_3$.

[6] Mode d'élaboration dit 'camouflage'.

[7] Rampe en température de 2°C/min.

Compositon théorique	Broyage	Frittage	Phase parasite[1]	Composition réelle	a (Å)	c (Å)	V(Å^3)	Densité: d ; d_{th} (g.cm^{-3})
[7,8]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M]Cs, Si, O					-; 4,258
[*6,7]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M,E]$Cs_{0,93}Al_{0,96}Si_{0,7}Ti_{0,38}O_4$	[A]$Cs_{0,14}Ba_{1,11}Al_{1,52}Fe_{0,92}Ti_{5,58}O_{16}$ [E]$Cs_{0,25}Ba_{1,06}Al_{1,20}Fe_{0,98}Ti_{5,78}O_{16}$	10,039	2,942	296,5	-; 4,422
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	alcoxyde	1200°C 30h	[M]Y, Zr, O	[A]$Cs_{0,15}Ba_{0,84}Al_{1,23}Fe_{0,72}Ti_{6,08}O_{16}$ [E]$Cs_{0,18}Ba_1Al_{1,42}Fe_{0,72}Ti_{5,90}O_{16}$	10,049	2,944	297,2	-; 4,412
$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	alcoxyde	1250°C 15h	[M]Y, Zr, O; [M]Al, O [M]Cs, Si, O	[E]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,44}Fe_{0,79}Ti_{5,76}O_{16}$ inhomogène Ba/Cs	10,054	2,944	297,6	-; 4,406
$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M]Ba, P, O	[A]$Ba_{1,30}Al_{2,04}Fe_{0,99}Ti_{5,07}O_{16}$ [E]$Ba_{1,29}Al_{1,71}Fe_{0,93}Ti_{5,38}O_{16}$	10,003	2,943	294,5	-, 4,442
[4]$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	[M]Ba, P, O (traces)		10,002	2,943	294,5	-, 4,442
[4,9]$Ba_{1,28}Al_{1,64}Fe_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	[M]Ba, P, Si,O (traces)	[E]$Ba_{1,29}Al_{1,56}Fe_{0,90}Ti_{5,51}O_{16}$	9,998	2,942	294,1	-, 4,448
[4]$Ba_{1,28}Al_{1,92}Fe_{0,64}Ti_{5,44}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	[M]Ba, P, O (traces)	[E]$Ba_{1,28}Al_{1,88}Fe_{0,63}Ti_{5,48}O_{16}$	9,984	2,937	292,7	-, 4,424
[4]$Ba_{1,28}Al_{2,26}Fe_{0,30}Ti_{5,44}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	[M]Ba, P, O (traces)	[E]$Ba_{1,34}Al_{2,20}Fe_{0,29}Ti_{5,46}O_{16}$	9,966	2,930	291,0	-, 4,394
[4]$Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$	manuel	1320°C 96h	[M]Ba, P, O [M]inhomogène	[E]$Ba_{1,29}Al_{1,65}Ga_{0,85}Ti_{5,48}O_{16}$	9,984	2,938	292,8	-, 4,541
[4,10]$Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M,E]$Cs_{0,9}Al_{0,4}Ga_{0,4}TiO_4$	[E]$Cs_{0,24}Ba_{1,05}Al_{1,41}Ga_{0,76}Ti_{5,78}O_{16}$	10,030	2,937	295,5	-, 4,501
$Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h		[E]$Ba_{1,16}Cr_{2,29}Ti_{5,70}O_{16}$	10,054	2,952	298,4	3,92; 4,496
$Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1320°C 30h	[M]Ba, P, Si, O	[E]$Ba_{1,26}Cr_{1,96}Ti_{5,90}O_{16}$				
$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M]Ba, P, O	[E]$Ba_{1,18}Ga_{2,30}Ti_{5,68}O_{16}$	10,051	2,957	298,8	4,55; 4,718
$Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M]Ba, P, Si, O	[E]$Ba_{1,13}Fe_{2,32}Ti_{5,70}O_{16}$	10,103	2,971	303,2	4,37; 4,473
$Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$: A	attrition	1200°C 30h	[M,E,X]TiO_2	[E]$Ba_{1,14}Mg_{1,07}Ti_{6,91}O_{16}$				
$Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$	A+ 1320°C 30h		[M]TiO_2 [M]Ba, P, Si, Mg, O					
[4]$Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$	manuel	1320°C 30h	[M,E]$BaTi_4O_9$	[E]$Ba_{1,24}Mg_{1,05}Ti_{6,86}O_{16}$				
[4]$Ba_{1,28}Mg_{1,28}Ti_{6,72}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	[M,E]$Ba_4MgTi_{11}O_{27}$	[E]$Ba_{1,27}Mg_{1,13}Ti_{6,80}O_{16}$				
$Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$:B	attrition	1200°C 30h	[M,X]$Ti_3Sc_4O_{12}$ [M]Ba, P, Si, O, (Sc)					
$Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$: C	B+ 1320°C 30h		[M]$Ti_3Sc_4O_{12}$ [M]Ba, P, Si, O, (Sc)					
$Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	C+ 1320°C 30h		[M]$Ti_3Sc_4O_{12}$					

[8] Calcination 1000°C 2h

[9] Echantillon enrichi en ^{57}Fe (Fe_2O_3 enrichi possède du silicium en impureté).

[10] Billes d'attrition en zircone yttriée au lieu de billes en vitrocéramique de zircone.

Compositon théorique	Broyage	Frittage	Phase parasite[1]	Composition réelle	a (Å)	c (Å)	V(Å^3)	Densité: d ; d_{th} (g.cm^{-3})
			^{M}Ba, P, Si, Sc, O					
$Ba_{1,28}Sc_{2,56}Ti_{5,44}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	$^{M}Ti_3Sc_4O_{12}$ $^{E}Ba_2Si_2TiO_8$	$^{E}Ba_{1,34}Sc_{2,52}Ti_{5,44}O_{16}$				
$^{4}Ba_{1,28}Sc_{2,56}Ti_{5,44}O_{16}$	manuel	1320°C 30h	^{M}Ba, Sc, Ti, O	$^{E}Ba_{1,42}Sc_{2,50}Ti_{5,42}O_{16}$				
$^{4}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h		$^{11E}Ba_{1,08}Cs_{0,11}Cr_{2,10}Ti_{5,86}O_{16}$	10,069	2,951	299,3	-; 4,568
$^{4}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1320°C 30h		$^{11E}Ba_{1,11}Cs_{0,06}Cr_{2,09}Ti_{5,86}O_{16}$				
$^{4}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	$^{M,E}CsGaSi_{0,4}Ti_{0,6}O_4$ ^{E}Ba, Ga, Ti, O	$^{E}Ba_{1,15}Cs_{0,15}Ga_{2,45}Ti_{5,55}O_{16}$	10,065	2,963	300,1	-; 4,782
$^{4}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	$^{X}BaTi_4O_9$, $^{X,E}Fe_2TiO_5$ ^{M}Cs, Si, Ti, O, (Fe)	$^{E}Ba_{0,97}Cs_{0,21}Fe_{2,23}Ti_{5,79}O_{16}$	10,118	2,972	304,2	- ; 4,543
$^{4,10}Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	attrition	1200°C 30h	$^{X,E}Fe_2TiO_5$	$^{E}Ba_{1,06}Cs_{0,26}Fe_{2,28}Ti_{5,70}O_{16}$ $^{A}Ba_{1,10}Cs_{0,24}Fe_{2,35}Ti_{5,65}O_{16}$	10,122	2,972	304,5	-, 4,538

[11] La détermination de la composition de cet échantillon est difficile étant donné sa forte porosité. Des réserves sont donc émises sur cette formulation.

IV. FIGURES COMPLEMENTAIRES DU CHAPITRE III

Nous présentons ci-dessous quelques figures complémentaires (diagrammes DRX, clichés MEB, spectres EDX) du chapitre III. Les paragraphes indiqués ici correspondent aux paragraphes du chapitre III.

IV.1. Un simple frittage à l'état solide

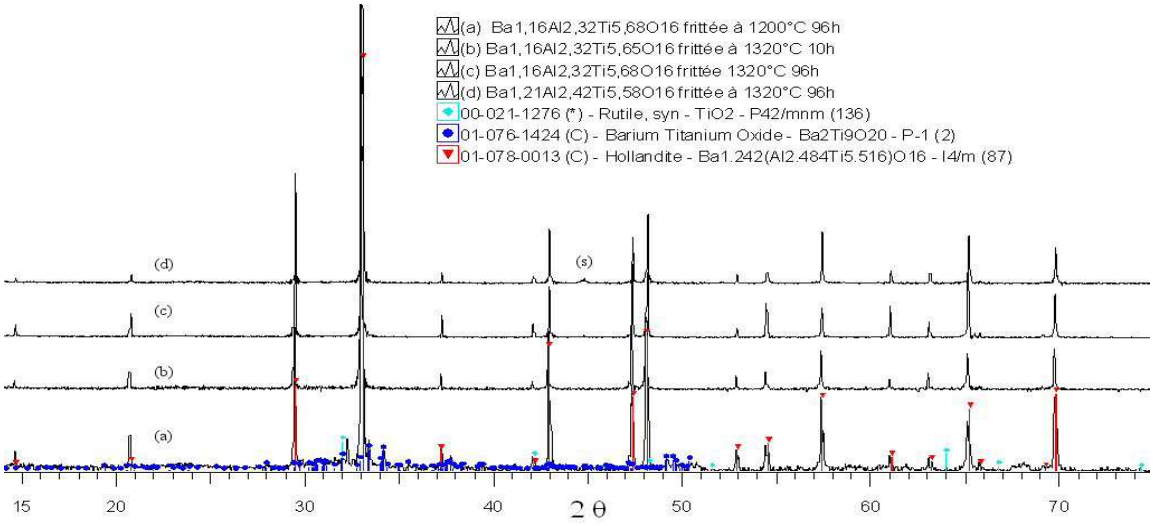


Figure A.III.2 : Diagrammes DRX des céramiques $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ obtenues par différents traitements thermiques de frittage simple ($\lambda_{CoK\alpha 1}$). S indique des raies associées au support en aluminium.

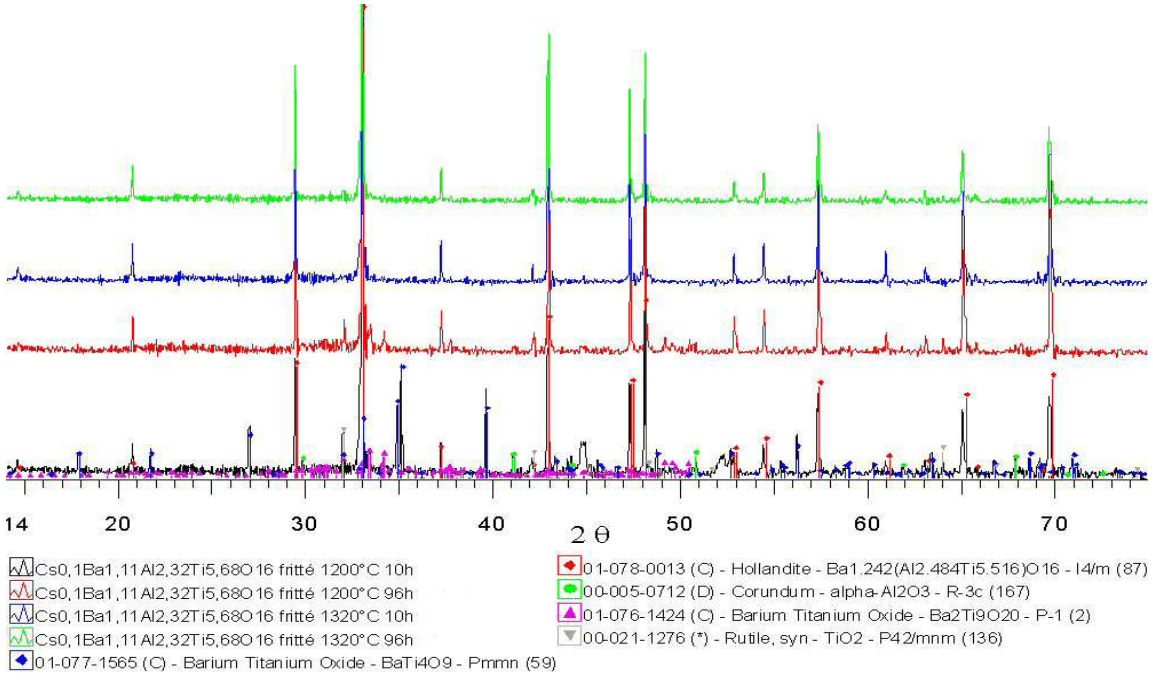


Figure A.III.3 : Diagrammes DRX des céramiques $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ obtenues par différents traitements thermiques de frittage simple ($\lambda_{K\alpha Co}$).

IV.2. Application du protocole de synthèse optimisé à des céramiques de type (Ba-Cs)-hollandites

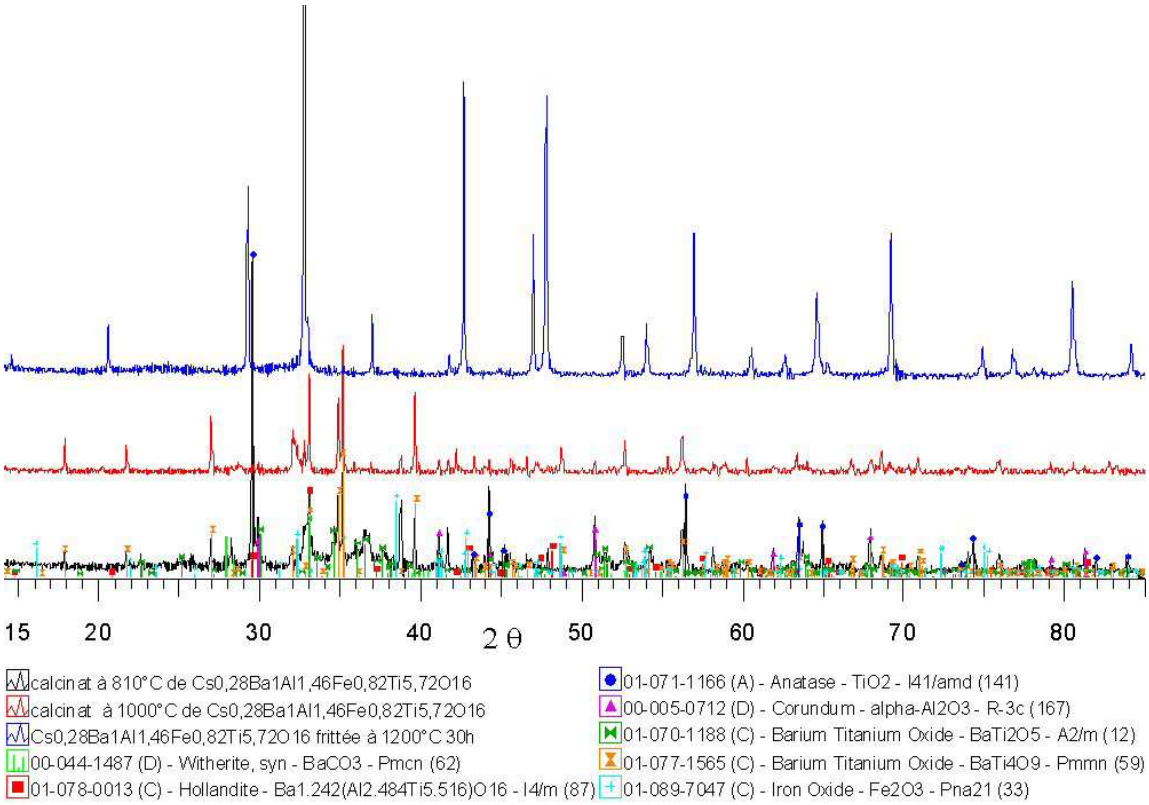


Figure A.III.4 : Diagrammes DRX des calcinats relatifs à la hollandite de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ ($\lambda_{K\alpha Co}$).

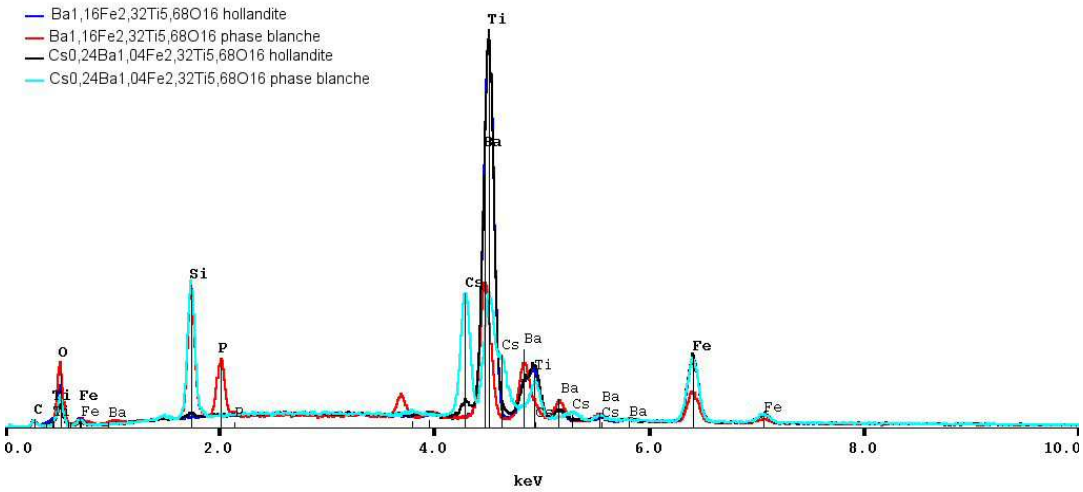


Figure A.III.5 : Spectres EDX (phase hollandite majoritaire et phases parasites) des céramiques $Ba_{1,16}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,04}Cs_{0,24}Fe_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ résultant du mode de préparation O_2.

IV.3. Caractérisations des céramiques $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_1$

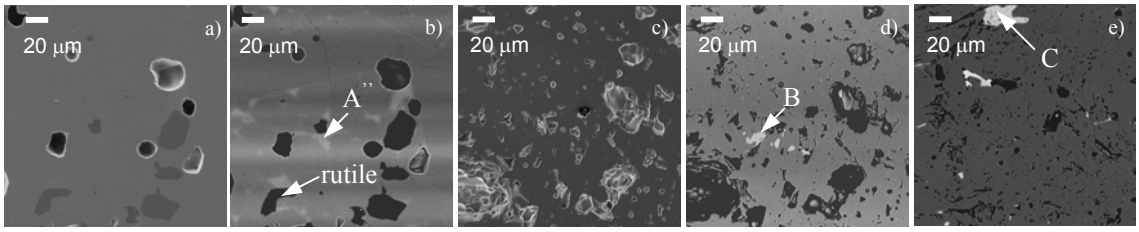


Figure A.III.6 : Clichés MEB de la céramique de composition $Ba_{1,16}Mg_{1,16}Ti_{6,84}O_{16}$ synthétisée d'après le mode opératoire O_2 et refrittée à 1320°C 30h (a, b), frittée à 1320°C 30 h après un broyage manuel (c, d), de formulation $Ba_{1,28}Mg_{1,28}Ti_{6,72}O_{16}$ synthétisée d'après le mode d'élaboration O_2 (e). Phases A'' : Ba, P, Si, O ; B= $BaTi_4O_9$, C= $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$. (a, c) : électrons secondaires et (b, d, e) électrons rétrodiffusés.

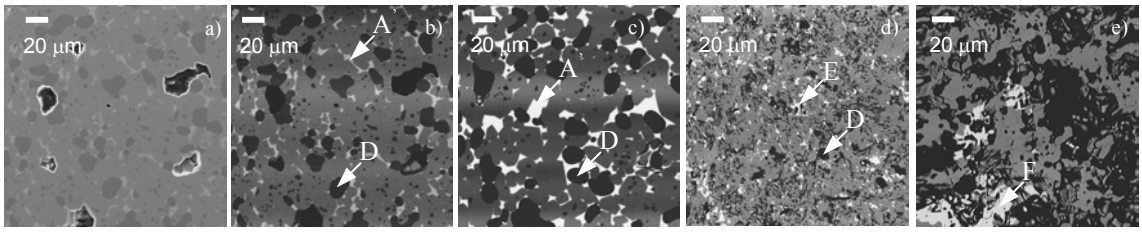


Figure A.III.7 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés sauf a en électrons secondaires) de la céramique de composition $Ba_{1,16}Sc_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ synthétisée d'après le mode d'élaboration O_2 et refrittée à 1320°C 30h (a, b), puis une seconde fois à 1320°C 30 h (c), de formulation $Ba_{1,28}Sc_{2,56}Ti_{5,44}O_{16}$ issu du protocole O_2 (d) et résultant d'un broyage manuel et d'un frittage à 1320°C 30h (e). Phase A= Ba, P, Si, Sc, O ; D= $Ti_3Sc_4O_{12}$; E= $Ba_2Si_2TiO_8$; F=Ba, Sc, Ti, O (inhomogénéité de la hollandite ou phase secondaire).

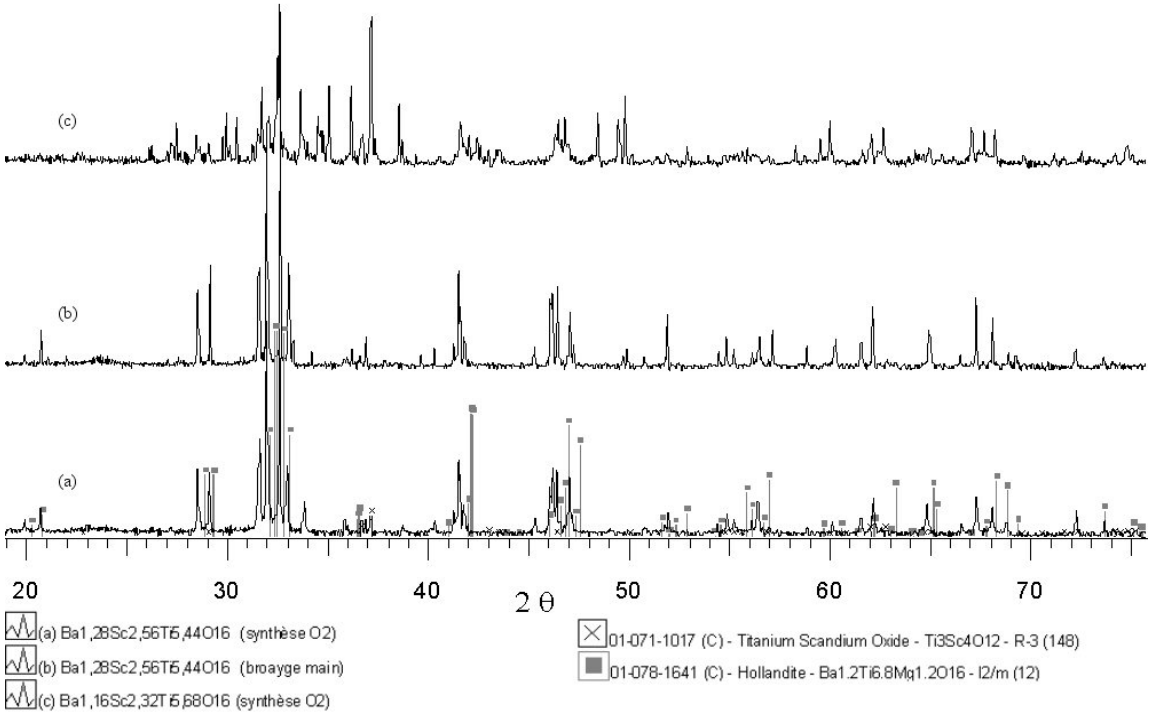


Figure A.III.8 Diagrammes de diffraction X de quelques Ba-Sc-hollandites ($\lambda_{K\alpha Co}$).

IV.4. Le refroidissement lent

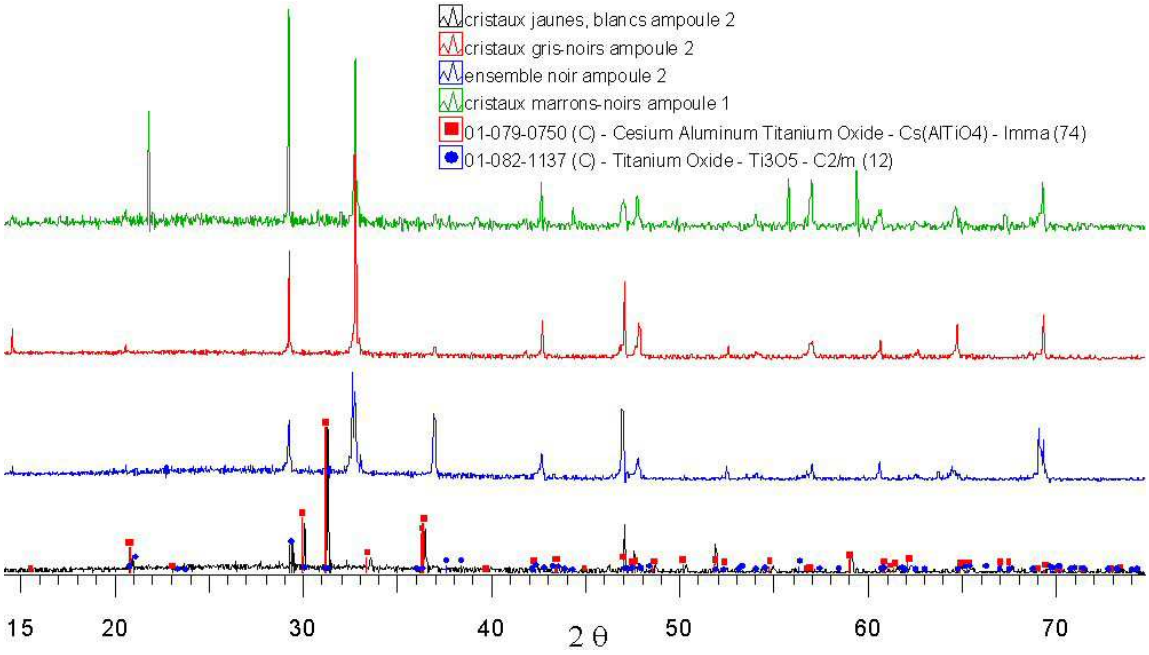


Figure A.III.9 : Diagrammes DRX des différents cristaux obtenus par refroidissement lent à partir de l'état fondu de la céramique de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$.($\lambda_{K\alpha Co}$). La notation 'ampoule 1' désigne le premier essai décrit dans le chapitre III et 'ampoule 2' le second.

V. COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE

Afin d'effectuer des comparaisons avec nos déterminations structurales, quelques données de la littérature sur les Ba-hollandites (C=Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}) sont reportées dans le Tableau A.III.4.

Tableau A.III.4 : Compositions de hollandites issues de la littérature et proches de nos formulations, avec leur structure (Q=quadratique, M=monoclinique) ainsi que leurs paramètres de maille.

hollandites	structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	référence
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	Q	9,946	9,946	2,923		[3]
$Ba_{1,2}Al_{2,40}Ti_{5,60}O_{16}$	Q	9,972	9,972	2,924		[4]
$Ba_{1,23}Al_{2,46}Ti_{5,54}O_{16}$	Q	9,948	9,948	2,924		[5]
$Ba_{1,12}Cr_{2,24}Ti_{5,76}O_{16}$	Q	10,053	10,053	2,948		[3]
$Ba_{1,3}Cr_{2,6}Ti_{5,4}O_{16}$	M	10,142	2,954	9,925	90,76	[4]
$Ba_{1,34}Cr_{2,68}Ti_{5,32}O_{16}$	M	10,160	2,956	9,908	90,83	[4]
$Ba_{1,34}Cr_{2,68}Ti_{5,32}O_{16}$	M	10,133	2,953	9,871	90,87	[3]
$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	Q	10,048	10,048	2,961		[3]
$Ba_{1,20}Ga_{2,40}Ti_{5,60}O_{16}$	Q	10,052	10,052	2,960		[6]
$Ba_{1,26}Ga_{2,52}Ti_{5,48}O_{16}$	Q	10,045	10,045	2,964		[5]
$Ba_{1,3}Ga_{2,6}Ti_{5,4}O_{16}$	Q	10,042	10,042	2,964		[4]
$Ba_{1,143}Fe_{2,286}Ti_{5,714}O_{16}$	M	10,107	2,969	10,064	90,077	[2]
$Ba_{1,28}Fe_{2,56}Ti_{5,44}O_{16}$	M	10,238	2,978	9,920	91,019	[5]
$Ba_{1,3}Fe_{2,6}Ti_{5,4}O_{16}$	M	10,205	2,975	9,940	90,85	[4]
$Ba_{1,333}Fe_{2,666}Ti_{5,334}O_{16}$	M	10,233	2,978	9,899	91,04	[2]
$Ba_{1,34}Fe_{2,68}Ti_{5,32}O_{16}$	M	10,19	2,96	9,94	91,15	[4]
$Ba_1Mg_1Ti_7O_{16}$	Q	10,11	10,11	2,986		[4]
$Ba_{1,14}Mg_{1,14}Ti_{6,86}O_{16}$	M	10,182	2,973	10,027	90,489	[7]
$Ba_{1,2}Mg_{1,2}Ti_{6,8}O_{16}$	M	10,227	2,981	9,964	90,77	[8]
$Ba_{1,33}Mg_{1,33}Ti_{6,67}O_{16}$	M	10,261	2,9805	9,921	91,072	[9]

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE III

[1] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 78ème edition (1997).

[2] J. M. Loezos, T. A. Vanderah, A. R. Drews, *Powder Diffraction* **14** (1), 31 (1999).

[3] H. W. Zandbergen, P. L. A. Evostijn, F. C. Mijhloff, *Materials Research Bulletin* **22**, 431 (1987).

[4] M. C. Cadée, G. C. Verschoor, *Acta Crystallographica* **B34**, 3554 (1978).

[5] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B42** (3), 229 (1986).

[6] E. Fanchon, *Etude structurale de conducteurs ioniques unidimensionels de type hollandite*, Thèse de l'Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble (1987).

[7] R. W. Cheary, R. Squadrito, *Acta Crystallographica* **B45**, 205 (1989).

[8] R. W. Cheary, *Acta Crystallographica* **B43**, 28 (1987).

[9] E. Fanchon, J. Vicat, J. L. Hudeau, *Acta Crystallographica* **B43**, 440 (1987).

Annexe IV: Compléments de l'étude de la hollandite par RMN

Dans cette annexe, nous donnons quelques compléments à notre étude structurale de la hollandite par RMN en présentant quelques résultats de la RMN du titane, du gallium et du baryum afin de montrer quelles perspectives peuvent être envisagées pour compléter cette étude.

I. RMN DU $^{47/49}$Ti ET DU ^{71}Ga

L'étude RMN du $^{47/49}$Ti est peu développée en raison de la faible abondance naturelle de ces isotopes, de leur grand moment quadrupolaire nucléaire et de leur faible rapport gyromagnétique (Tableau IV.12) [1-3]. Ces différentes caractéristiques leur donnent une sensibilité de détection en RMN faible et des raies de résonance larges qui le plus souvent se recouvrent en raison de leur fréquence de Larmor similaire. Les spectres du titane sont généralement enregistrés en statique car les vitesses de rotation de la RMN MAS ne sont pas suffisantes pour moyenner l'interaction quadripolaire et par suite pour obtenir la séparation des bandes de rotation de la raie centrale. Le spectre RMN du titane de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ montre un massif très large s'étendant sur plus de 4000 ppm centré autour de –530 ppm (Figure A.IV.1) résultant uniquement du ^{49}Ti, la contribution de ^{47}Ti étant noyé dans le bruit de fond du spectre, comme dans le cas du rutile [1-3]. Cette attribution est confirmée par l'absence de signal RMN du titane pour une hollandite enrichie en ^{47}Ti à 65,8 % atomique de titane (contenant 1,80 % atomique de ^{49}Ti). Le signal de ^{47}Ti n'est en général pas observé en raison de son fort moment quadripolaire responsable de l'élargissement du signal et de sa faible intensité, comme l'illustre le spectre de l'anatase sur lequel ont pu être obtenues les deux contributions de ^{47}Ti et ^{49}Ti (Figure A.IV.1) [1, 3]. Par conséquent, étant donnée la largeur importante de la raie du ^{49}Ti de la hollandite, peu d'informations structurales peuvent ainsi être déduites, à l'exception faite d'une forte distorsion des octaèdres de titane dans la hollandite responsable de sa largeur.

Le spectre de RMN MAS de ^{71}Ga, isotope préféré à ^{69}Ga pour son rapport gyromagnétique plus élevé, pour la hollandite $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$, montre l'intérêt d'utiliser ce noyau pour étudier la structure de la hollandite, son signal s'étendant uniquement sur 200 ppm (Figure A.IV.2). Certes cette largeur, reflétant la grande distorsion du site gallium, est plus grande que celle des signaux de ^{27}Al, mais reste suffisante pour apporter des informations structurales. Une étude plus approfondie de la RMN de ^{71}Ga pourrait donc être enrichissante, notamment pour voir comment est affecté son signal par l'incorporation de

césium pour les (Ba,Cs)-hollandites. De plus, une méthode de polarisation croisée entre ^{133}Cs et ^{27}Al ou ^{71}Ga pourrait être appliquée pour évaluer l'interaction et la distance entre ces cations.

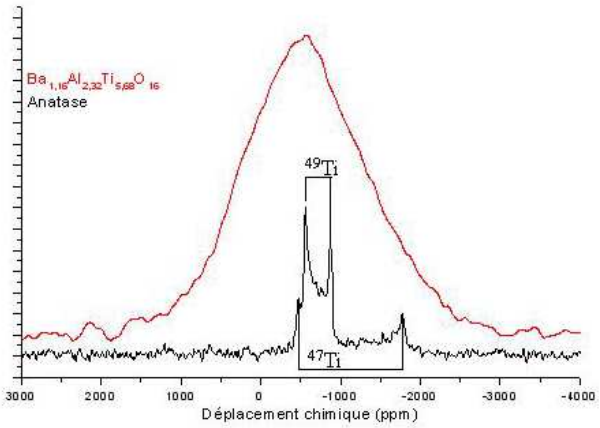


Figure A.IV.1 : Spectres RMN de Ti en statique de l'anatase et de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (B_0=11,75 T). Référence $SrTiO_3$ (raie du ^{49}Ti, δ=–843 ppm par rapport à $TiCl_4$ [4])

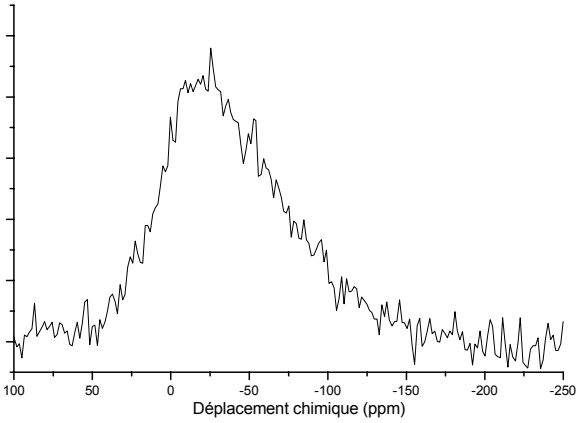


Figure A.IV.2 : Spectre ^{71}Ga RMN MAS de la hollandite $Ba_{1,28}Al_{1,64}Ga_{0,92}Ti_{5,44}O_{16}$ (B_0=11,75 T, ν_R=31500 Hz).

II. RMN DU ^{137}BA

L'isotope ^{137}Ba possède une faible abondance naturelle et un faible rapport gyromagnétique (néanmoins plus important que celui de ^{135}Ba), rendant sa détection par RMN difficile. Ainsi, aucun spectre de baryum dans la hollandite n'a pu être enregistré, malgré un enrichissement de la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ en ^{137}Ba à 82% atomique de baryum, ce qui suggère une grande distorsion du site du baryum. Cette distorsion engendre une interaction quadrupolaire très importante, rendant le signal trop large pour être détecté.

Par conséquent, l'étude par RMN du noyau ^{71}Ga nous paraît la plus adaptée pour compléter notre étude structurale par RMN de la hollandite.

[1] T. J. Bastow, M. A. Gibson, C. T. Forwood, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **12**, 201 (1998).
[2] C. Gervais, M. E. Smith, A. Pottier, J. P. Jolivet, F. Babonneau, *Chemistry of Materials* **13**, 462 (2001).
[3] A. Labouriau, W. L. Earl, *Chemical Physics Letters* **270**, 278 (1997).
[4] D. Padro, V. Jennings, M. E. Smith, R. Hoppe, P. A. Thomas, R. Dupree, *Journal of Physical Chemistry B.* **106**, 13176 (2002).

Annexe V: Irradiations électroniques de la hollandite

Dans cette annexe, nous présentons tout d'abord le principe de l'accélérateur Van de Graaff que nous avons utilisé pour générer les électrons simulant les particules β émises par le césium radioactif. Par la suite, sont décrits les différents logiciels servant à étudier les effets de ces irradiations électroniques. Enfin, sont donnés quelques compléments d'informations au chapitre V sur la quantification de la fluence et de la dose absorbée associée à chaque irradiation électronique. A propos de cette dernière étude, nous avons notamment comparé deux méthodes résultant de l'utilisation des logiciels ESTAR et PENELOPE.

I. ACCÉLERATEUR VAN DE GRAAFF

L'accélérateur Van de Graff du LSI (Laboratoire des Solides Irradiés), modèle AS-2500 de HVEE (High Voltage Engineering Europa BV) est un accélérateur électrostatique à courroie dont le principe de fonctionnement est décrit par la Figure A.V.1.

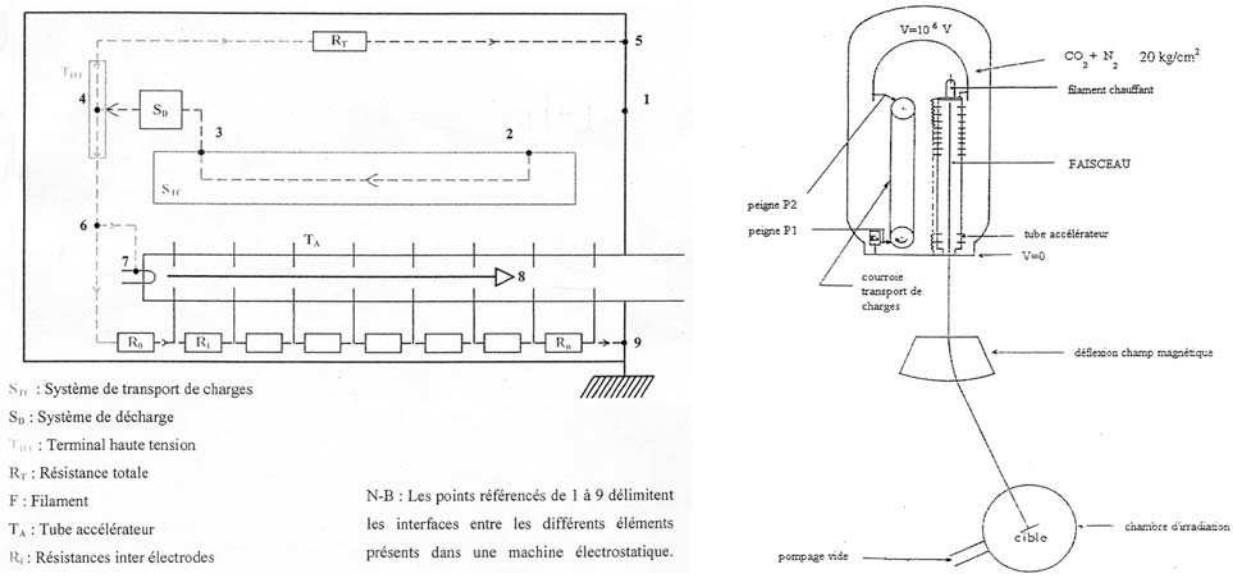


Figure A.V.1 Schémas de fonctionnement d'un accélérateur de Van de Graaff.

Les électrons nécessaires pour générer le faisceau et la haute tension sont extraits sur la masse de référence (noté 1 dans la Figure A.V.1) par le peigne P_1 de charge (noté 2) puis déposés sur la courroie isolante de transport de charge. Celle-ci, entraînée par un moteur transporte les électrons jusqu'au peigne P_2 de décharge qui les dépose sur le terminal haute tension (4). Le courant électronique est alors séparé en deux. Une partie sert à monter le terminal au potentiel voulu en passant à travers une résistance R_T avant de retourner à la masse en (5). L'autre

partie est de nouveau divisée en deux en (6). Une partie est admise sur le filament chauffant (7) porté à au potentiel voulu qui permet d'émettre les électrons du faisceau alors introduits dans le tube accélérateur (8). Les autres électrons permettent de générer une différence de potentiel entre les électrodes du tube accélérateur (via les résistances R_i) pour générer un gradient de champ électrostatique nécessaire à l'accélération des électrons du faisceau. La valeur de l'énergie des électrons est conditionnée par la tension d'accélération. L'ensemble du dispositif est placé dans un tank pressurisé par un mélange de CO_2+N_2+SF_6.

II. LOGICIELS DE SIMULATION

II.1. Le logiciel ESTAR [1]

ESTAR (Stopping-power and Range Tables for Electrons) est un logiciel qui permet d'accéder à l'évolution, en fonction de l'énergie des électrons incidents, de leur pouvoir d'arrêt $-\frac{dE}{dx}$ (équation (A.V.1)), constitué de la perte d'énergie $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{inel}$ due à l'interaction inélastique avec les électrons de la cible et de la perte d'énergie due au rayonnement de freinage $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad}$. L'interaction élastique est totalement négligée par ce logiciel.

$$\left(-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right)=\left(-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right)_{\mathrm{inel}}+\left(-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right)_{\mathrm{rad}} \qquad \textbf{(A.V.1)}$$

ESTAR est surtout utilisé pour déterminer approximativement le parcours moyen des électrons (R_{moyen}) au sein du matériau. Ce dernier est calculé en considérant que la perte d'énergie à chaque point du parcours de l'électron est égale au pouvoir d'arrêt moyen de l'électron: les fluctuations statistiques ('staggling')de la perte d'énergie sont négligées.
Pour ces calculs, le logiciel considère uniquement la composition et la densité du matériau. Le matériau peut donc être considéré comme amorphe car ESTAR ne tient pas compte de sa structure. La perte d'énergie électronique due aux collisions inélastiques avec les électrons est calculée d'après la théorie de Bethe relativiste (équation V.22) en considérant uniquement la correction de la densité selon Sternheimer [2, 3]. Le potentiel d'ionisation I du matériau est établi à partir de la règle d'additivité de Bragg en prenant des valeurs de potentiel d'ionisation pour chaque atome de la cible issues d'une base de données (établie à partir de résultats expérimentaux) en considérant des composés modèles. Une incertitude de 2% est estimée pour ce calcul lorsque l'énergie des électrons est supérieure à 100 keV. Le rayonnement de freinage est calculé à partir de valeurs numériques extraites des sections efficaces de Bremstrahlung de Bethe-Heitler [4] lorsque l'énergie des électrons est inférieure à 2 MeV [5] et par interpolation au-dessus de 2 MeV. L'incertitude est alors estimée à 5%.

II.2. PENELOPE [6]

PENELOPE (PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons) est un logiciel dédié aux interactions électron-matière basé sur la méthode de Monte-Carlo. Il considère les collisions élastiques avec les noyaux, inélastiques avec les électrons, le rayonnement de freinage à une énergie incidente donnée, en considérant le dispositif expérimental réel d'irradiation. En effet, plusieurs couches de matériaux différents (considérés comme amorphes) traversés par les électrons peuvent être considérées, c'est à dire dans notre cas, une lamelle de cuivre de 25 μm d'épaisseur, un échantillon de hollandite de 0,5 ou 1 mm d'épaisseur et le socle de cuivre de 3 cm (paragraphe II.1.1. du chapitre V). Pour chaque couche, la densité et la composition du matériau sont prises en compte. D'autres paramètres accessibles sont le pourcentage d'électrons absorbés par le système (électrons qui ont perdu toute leur énergie) et l'énergie déposée dans la hollandite par particule incidente. Ils permettent de déterminer la fluence et la dose absorbée par la hollandite.

Une méthode de Monte-Carlo est adaptée dans le cas des irradiations électroniques car la trajectoire des électrons est soumise à des fluctuations statistiques. PENELOPE calcule des évènements élémentaires: les électrons subissent de manière aléatoire les collisions élastiques et inélastiques. Ce logiciel distingue notamment des événements durs (hard events) et doux (soft events) pour lesquels une méthode de Monte-Carlo ou une description par des lois de transport, respectivement , sont utilisées selon l'importance de la perte d'énergie associée à la collision. Toutes les contributions à la perte d'énergie sont déterminées à partir des expressions valables dans le domaine des hautes vitesses (paragraphe I du Chapitre V) en utilisant ensuite des formules semi-empiriques pour étendre leur validité sur un large domaine d'énergie compris entre 100 eV à plusieurs centaines de MeV [4, 7]. La contribution inélastique à la perte d'énergie est calculée selon la formule de Bethe (équation V.22) en considérant aussi la correction de densité selon Sternheimer [2-4, 7]. Le potentiel d'ionisation est déterminé à partir des valeurs répertoriées dans ICRU report 137 comme pour ESTAR. Le logiciel considère aussi les électrons secondaires issus de l'ionisation du matériau pour déterminer la contribution inélastique. La perte d'énergie par rayonnement de freinage est issue de la formule de Bethe-Heitler en considérant un effet d'écran décrit par une fonction exponentielle (modèle de Wentzel) pour des énergies supérieures à 2,5 MeV (équation 35 et 49 de [4]). La contribution élastique repose sur le principe des collisions binaires en utilisant le modèle de Dirac-Hartree-Fock-Slater pour décrire cette interaction et en considérant des effets d'écran (avec une approche relativiste) et des effets d'échange entre les électrons [8, 9].

II.3. Programme de M. Lesueur [10]

Ce programme permet de déterminer la section efficace de déplacement de chaque atome de la matrice, considérée comme amorphe, en fonction de l'énergie incidente de l'électron et de l'énergie de déplacement de l'atome considéré. Il prend en compte les

collisions primaires mais également les cascades secondaires [11]. Le traitement des chocs primaires, impliquant les électrons incidents, repose sur la section efficace de Mc Kinley Feshbach (équation V.19). Les mini-cascades sont traitées par des lois de collisions simples avec un potentiel interatomique proposé par Lindhard [12]. Ainsi, le nombre de déplacements atomiques résultant des collisions primaires et secondaires peut être déterminé en multipliant cette section par la fluence (équation V.17).

II.4. SRIM et TRIM [13]

SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) et TRIM (Transport of Ions in Matter) sont deux interfaces d'un logiciel de simulation adaptées aux irradiations par des ions d'énergie incidente de 0,1 keV à plusieurs GeV. La limite haute de l'énergie résulte du fait que les effets relativistes sont négligés et la limite inférieure, quant à elle, du fait que le code repose sur l'approximation des collisions binaires et ne peut donc être utilisé aux faibles vitesses des ions (paragraphe I du Chapitre V) [14]. Dans notre étude, ces deux logiciels sont utilisés pour connaître les effets des collisions secondaires issus des irradiations électroniques.

SRIM permet de déterminer approximativement les variations du parcours projeté des ions dans la matière et de la contribution électronique (collisions inélastiques avec les électrons) et nucléaire (collisions élastiques avec les noyaux) à la perte d'énergie des ions incidents selon leur énergie . Il considère uniquement la composition et la densité de la cible.

TRIM simule la pénétration du projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont disposés de manière aléatoire (matériau amorphe). Il est basé sur la méthode de Monte Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur du premier choc et le paramètre d'impact b. Ce calcul s'effectue pour un type d'ion à une énergie incidente donnée, à la différence du calcul SRIM. Il repose sur la composition, la densité, l'épaisseur de l'échantillon, l'énergie de déplacement des éléments de la cible, de leur énergie de liaison (3 eV, valeur par défaut) et de sublimation. Il permet d'accéder aux distributions, en fonction de la profondeur de l'échantillon, des ions incidents, de l'énergie déposée par ionisation dans la cible, de l'énergie transférée aux noyaux de reculs, aux phonons, des lacunes créées dans la cible. A partir de la distribution en profondeur des déplacements atomiques générés par les ions incidents, le nombre de déplacements par ion est déterminé.

Ces logiciels calculent la perte d'énergie élastique selon l'équation V.13 et inélastique d'après l'expression de Bethe-Bloch (équations V.22) en considérant les corrections de Fano [15]. Concernant les collisions élastiques, le logiciel peut suivre 2 modèles: le modèle de Kinchin-Pease (décrit dans le chapitre V.I.1.1.) ou de cascades entières. Dans le second cas, il considère le nombre de remplacements qui définit le nombre d'atomes rencontrant un atome de la cible de la même nature, lui transférant une énergie supérieure à son énergie de déplacement si bien qu'il est éjecté de son site mais ne possédant plus assez d'énergie pour sortir lui-même. La matrice ne subit pas alors de changement final à travers ce type de collisions. Il est alors déduit du nombre total de lacunes créées.

III. CALCUL DU RENDEMENT DES ELECTRONS RETRODIFFUSES ET DE LA DOSE ABSORBEE

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la fluence et la dose absorbée lors des irradiations électroniques. La première reposant sur les simulations des irradiations par le logiciel PENELOPE a été décrite dans le chapitre V. La seconde, détaillée par la suite, repose sur les valeurs extraites par ESTAR.

Tout d'abord, pour déterminer la fluence de l'irradiation, il est nécessaire de corriger la charge mesurée Q sur le socle en cuivre par le rendement d'électrons absorbés η. Ce dernier n'étant pas calculé par ESTAR, est estimé expérimentalement par le rapport des courants mesurés sur la cage de Faraday (i_F), localisée après l'échantillon et sur l'escamotable (i_{esc}), située avant le porte échantillon. La fluence est alors calculée selon l'équation suivante, où d représente le diamètre du diaphragme et e la charge d'un électron (1,602. 10^{-19} C).

$$\phi = \frac{4 \times Q}{\pi \times d^2 \times e} \cdot \frac{i_{esc}}{i_F} \qquad \textbf{(A.V.2)}$$

La détermination de la dose absorbée, exprimée par l'équation (A.V.3) où ρ est la densité et ep l'épaisseur de la hollandite de référence, nécessite la connaissance de ΔE, énergie déposée par particule incidente. Cette dernière a été déduite, selon l'équation (A.V.4) , de la perte d'énergie électronique de l'électron incident, déterminée par ESTAR (Tableau A.V.1). Cette contribution à la perte d'énergie est très proche de la perte d'énergie totale de la particule, le rayonnement de freinage étant négligeable sur ce domaine d'énergie.

$$D = \frac{4 \cdot \Delta E \cdot Q \cdot 1000}{\pi \cdot d^2 \cdot ep \cdot \rho \cdot \eta} = \frac{\phi \cdot e \cdot 1000 \cdot \Delta E}{ep \cdot \rho} \qquad \textbf{(A.V.3)}$$

$$\Delta E = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{inel} \times 10^6 \times \rho \times ep \qquad \textbf{(A.V.4)}$$

Tableau A.V.1 : Contributions inélastique et radiative (rayonnement de freinage) à la perte d'énergie totale et parcours moyen de l'électron lors des différentes irradiations électroniques sur la matrice de référence de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ de densité théorique 4,286 g. cm^{-3}.

Energie des électrons	$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{inel}$	$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad}$	$-\left(\frac{dE}{dx}\right)$	R (mm)	Rendement de rayonnement
	MeV cm^2/g				
1 MeV	1,366	3,701 10^{-2}	1,403	1,37	1,452 10^{-2}
1,5 MeV	1,358	5,404 10^{-2}	1,412	2,21	2,044 10^{-2}
2,5 MeV	1,384	9,239 10^{-2}	1,476	3,82	3,244 10^{-2}
500 keV	1,489	2,235 10^{-2}	1,511	0,56	8,466 10^{-3}

La fluence et la dose absorbée ainsi déterminées ont été comparées aux valeurs obtenues par la méthode PENELOPE pour quelques irradiations (Tableau A.V.2). Les fluences sont relativement voisines (incertitude relative variant de 10 à 40%) comparé aux doses (90 à 120%). La différence de dose repose essentiellement sur la détermination de la perte d'énergie de la particule. Un facteur 2 à 2,5 est généralement observé entre celle issue

de PENELOPE et celle issue de ESTAR. Il résulte, certes du fait que la perte d'énergie calculée par PENELOPE est la perte d'énergie totale, mais surtout que la contribution des électrons rétrodiffusés à l'intérieur de l'échantillon sur le socle en cuivre, est uniquement prise en compte lors de la simulation par PENELOPE.

Tableau A.V.2 : Comparaison des valeurs obtenues par ESTAR et PENELOPE de la fluence et de la dose absorbée lors des principales campagnes d'irradiation (hollandite de référence).

irradiations	Energie (MeV)	ESTAR		PENELOPE	
		Fluence (cm^{-2})	Dose (Gy)	Fluence (cm^{-2})	Dose (Gy)
*A	2,5	$5,2\ 10^{18}$	$1,1\ 10^{9}$	$4,8\ 10^{18}$	$2,2\ 10^{9}$
*B	1	$3,4\ 10^{18}$	$7,6\ 10^{8}$	$3,6\ 10^{18}$	$1,9\ 10^{9}$
C	1	$1,1\ 10^{18}$ $1,6\ 10^{19}$	$2,3\ 10^{8}$ $3,4\ 10^{9}$	$8,1\ 10^{17}$ $1,4\ 10^{19}$	$4,3\ 10^{8}$ $7,5\ 10^{9}$
E	1,5	$6,9\ 10^{18}$	$1,5\ 10^{9}$	$5,8\ 10^{18}$	$3,1\ 10^{9}$

Nous avons retenu par la suite les fluences et les doses déterminées par PENELOPE car elles résultent de la simulation sur le dispositif réel d'irradiation. De plus, le montage d'irradiation ne permettait plus lors des dernières irradiations de la campagne E de déterminer le courant sur la cage escamotable et donc de corriger du rendement des électrons absorbés lors du calcul par le logiciel ESTAR.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ESTAR, *http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html*.

[2] R. M. Sternheimer, *Physical Review B* **88** (4), 851 (1952).

[3] R. M. Sternheimer, S. M. Seltzer, M. J. Berger, *Physical Review B* **26** (11), 6067 (1982).

[4] F. Salvat, J. M. Ferandez-Varea, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **63**, 255 (1992).

[5] R. H. Pratt, H. K. Tseng, C. M. Lee, L. Kissel, *Atomic data and nuclear data tables* **20**, 175 (1977).

[6] PENELOPE, *http://www.nea.fr/html/dbprog/penelope*.

[7] J. Baro, J. Sempau, J. M. Ferandez-Varea, F. Salvat, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **100**, 31 (1995).

[8] F. Salvat, J. D. Martinez, R. Mayol, J. Parellada, *Physical Review* **A36** (2), 467 (1987).

[9] E. Zeitler, H. Olsen, *Physical Review* **136** (6A), 1546 (1964).

[10] A. Dunlop, D. Lesueur, J. Dural, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **42**, 182 (1989).

[11] D. Lesueur, J. Morillo, H. Mutka, A. Audouard, J. C. Jousset, *Radiation effects* **77**, 125 (1983).

[12] D. Lesueur, *Philosophycal Magazine A* **44** (4), 905 (1981).

[13] SRIM 2003, *http://www.srim.org*.

[14] N. V. Doan, F. Rossi, *Solid State Phenomena* **30-31**, 75 (1993).

[15] J. F. Ziegler, *Journal of Applied Physics* **85**, 1249 (1999).

Annexe VI: Compléments de l'étude des défauts ponctuels induits par les irradiations électroniques dans le rutile et dans la hollandite

Dans cette annexe, nous donnerons des compléments sur l'étude par RPE des défauts ponctuels induits par les irradiations électroniques. Tout d'abord, les effets des irradiations électroniques ont été caractérisés pour le rutile car des défauts de nature similaire à ceux observés pour la hollandite pourraient être induits, la hollandite possédant une structure dérivée du rutile. C'est pourquoi, cette étude nous a paru judicieuse pour l'attribution des signaux RPE observés pour notre matériau modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ irradié. Par la suite, des irradiations électroniques ont été conduites sur diverses hollandites de composition $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Cr^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}) pour déterminer tout d'abord l'influence de la composition chimique de la hollandite sur sa résistance aux irradiations. Le second objectif est de savoir si les défauts induits dans la hollandite modèle sont représentatifs de l'ensemble des centres générés sur les hollandites.

I. ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS INDUITS DANS LE RUTILE

L'étude par RPE du rutile est relativement délicate car il contient des impuretés paramagnétiques, en concentration non négligeable à l'échelle de la RPE, telles que Fe^{3+} [1-4], V^{4+} (^{51}V, I=7/2, 99,5% d'abondance naturelle) [5, 6] et Nb^{4+} (^{93}Nb, I=9/2, 100% d'abondance naturelle) [7-10]. Néanmoins, un signal supplémentaire de type centre à électron ($Elec_1$) est nettement observé pour le rutile irradié par des électrons de 1,5 MeV à une fluence de 5,8. 10^{18} cm^{-2}. (Figure A.VI.1). Les facteurs g extraits de sa simulation indiquent qu'il résulte d'ions Ti^{3+} en symétrie axiale. De plus l'ordre des facteur g, $g_{\perp}>g_{//}$, montre que ces ions Ti^{3+} sont de type titanyl, localisés vraisemblablement en positions interstitielles, d'après la littérature (paragraphe II.3.1.2. du chapitre VI, [11-13]). Par ailleurs, ce signal est très différent des signaux des ions Ti^{3+} induits ou natifs de la hollandite. Un second signal de type centre à trou est soupçonné mais ses caractéristiques n'ont pas pu extraites en raison de la superposition du signal de Nb^{4+} ou de V^{4+}, selon la température d'observation.

Par conséquent, les irradiations électroniques engendrent principalement des ions Ti^{3+} de type titanyl et des centres à trou électronique dans le rutile. De plus, le signal relatif aux ions Ti^{3+} est très différent de ceux observés pour la hollandite modèle.

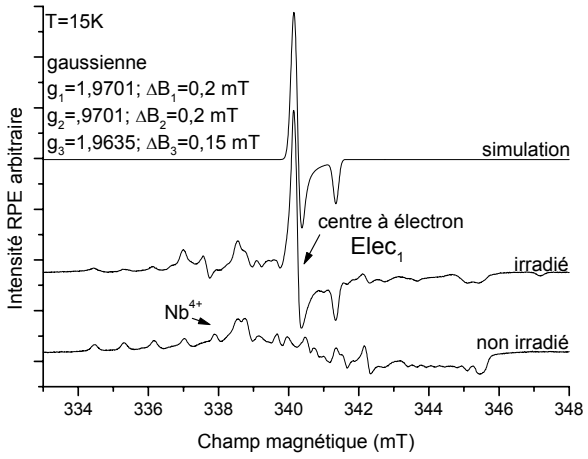


Figure A.VI.1 : Spectres RPE du rutile avant et après irradiation électronique E=1,5 MeV et F=5,8. 10^{18} cm^{-2}. Simulation du signal $Elec_1$ (P=0,3 mW, MA=0,2mT, ν=9,395 GHz)

Par la suite, l'échantillon de rutile irradié a été recuit suivant des traitements isochrones de 15 min jusqu'à 650°C, de manière similaire à la hollandite (paragraphe II.2.4 du chapitre VI), afin d'évaluer la stabilité thermique des défauts induits et de comparer les défauts 'secondaires' à ceux détectés pour la hollandite. Comme l'illustre la Figure A.VI.2, le signal $Elec_1$ disparaît à 250°C. Par contre, la température de disparition du signal de type centre à trou (T) n'a pas pu être déterminée, en raison de la présence de nobium. Ce recuit thermique a conduit à la disparition de ces signaux mais également à deux signaux secondaires, le signal $Elec_2$ observable uniquement à 450°C et le signal G dont le domaine de température est vraisemblablement 350-650°C (Figure A.VI.2). D'après les facteurs g extraits de sa simulation (Figure A.VI.3a), le signal $Elec_2$ résulte d'ions Ti^{3+}. Nous ne préciserons pas davantage l'environnement de ces ions Ti^{3+}, étant donnée la grande imprécision sur la valeur de sa composante parrallèle. Néanmoins, ce signal est très différent du signal E_3 observé pour la hollandite irradiée et traitée thermiquement. D'autre part, le signal G est situé à un facteur proche de g_e et possède une largeur relativement fine, notamment à haute température de recuit (Figure A.VI.3b). Il ressemble fortement au signal G_2 de la hollandite modèle, exception faite de sa forme dissymétrique résultant de la contribution d'un raie hyperfine du nobium. Il est donc également attribué à des agrégats d'oxygène. Par conséquent, le recuit du rutile irradié engendre des défauts secondaires de même nature (et non de même environnement local) que ceux observés pour la hollandite. Ainsi, l'observation des agrégats d'oxygène semble toujours s'accompagner de celle des ions Ti^{3+}, révélant une séparation des trous et des électrons dans de tels matériaux. L'évolution thermique des défauts primaires de la hollandite n'est donc pas un cas à part.

Ainsi, les défauts primaires induits par les irradiations électroniques dans le rutile sont de même nature (ions Ti^{3+}, espèces oxygénées) que ceux détectés pour la hollandite irradiée, bien qu'ils se manifestent par des signaux RPE différents. Par ailleurs, le recuit thermique du rutile irradié génère des défauts secondaires, relatifs à des ions Ti^{3+} et à des agrégats d'oxygène. L'évolution thermique des défauts primaires est ainsi relativement similaire à celle observée pour la hollandite irradiée. Nous pouvons donc en déduire que les dégâts des irradiations électroniques sont relativement semblables entre le rutile et la hollandite, la différence des signaux RPE observés résultant des environnements locaux des défauts.

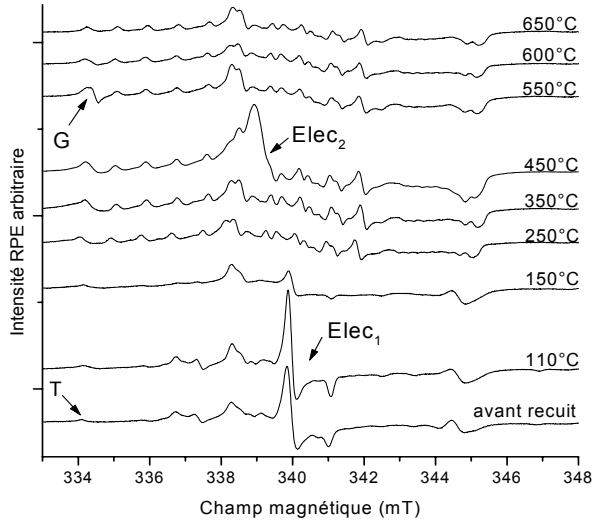


Figure A.VI.2 : Spectres RPE du rutile irradié avant recuit et à chaque étape du recuit enregistrés à 15K. La température du recuit est indiquée sur chaque spectre (P=0,3 mW, MA=0,2mT, ν=9,389 GHz).

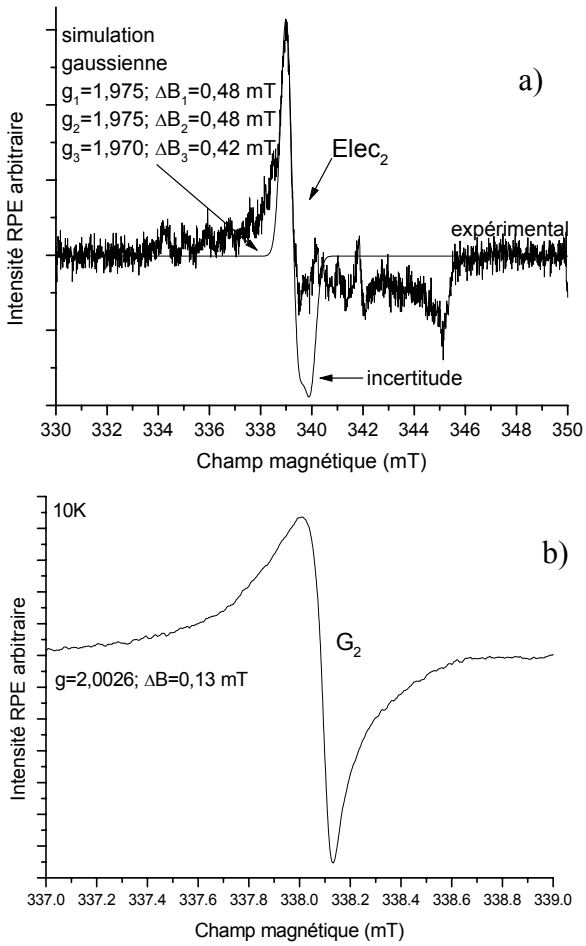


Figure A.VI.3 (droite) : (a) Simulation du signal $Elec_2$ observé à T_{recuit}=450°C (T=15K, P=2.10^{-4} mW, MA=0,2mT, ν=9,389 GHz) ; (b) Signal G_2 à T_{recuit}=550 °C (T=9,8K, P=2mW, MA=0,01mT, ν=9,390 GHz).

II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA HOLLANDITE

Cette étude est conduite sur les compositions $Ba_{1,16}C_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ($C=Cr^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}) pour évaluer l'influence de la nature du cation C sur la tenue à l'irradiation de la hollandite mais également sur les compositions $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ pour déterminer l'impact du taux d'occupation des tunnels et de la nature des cations Ba/Cs. Un second objectif de cette étude est savoir si les défauts induits dans la hollandite modèle

$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ représentent l'ensemble des défauts générés dans ces hollandites. Pour la hollandite modèle, trois défauts ont été observés:

- des centres à trou correspondant à des ions superoxydes O_2^- (signal T_r).
- deux centres à électrons attribués à des ions Ti^{3+} : le premier est un ion Ti^{3+} en coordinence 5, présentant une lacune d'oxygène dans sa sphère de coordination (signal E_1) alors que le second est un ion Ti^{3+} en coordinence 6 dont l'environnement est enrichi en baryum (signal E_2).

Ces différents matériaux ont été irradiés par des électrons de 1,5 MeV à une fluence de 5,8. 10^{18} cm^{-2}. Ces irradiations n'ont engendré aucune modification structurale de ces matériaux, à la sensibilité du micro-Raman (étude non reportée dans ce mémoire), suggérant que l'ensemble des hollandites est résistant à ces irradiations électroniques (pas d'évolution notable de la structure moyenne). Nous allons maintenant nous intéresser aux défauts ponctuels induits, détectés par RPE.

II.1. Influence de la nature du cation C

L'étude RPE des défauts ponctuels induits dans les Ba-Fe ou Ba-Cr-hollandites est relativement limitée en raison du paramagnétisme des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} qui se traduit par un large signal s'étendant sur l'ensemble du spectre. Ainsi, seuls des signaux de type centres à trou ont pu être observés, ce qui ne signifie pas, cependant, qu'aucun signal de type de centre à électron n'est induit étant donnée la dérive de la ligne de base (Figure A.VI.4).

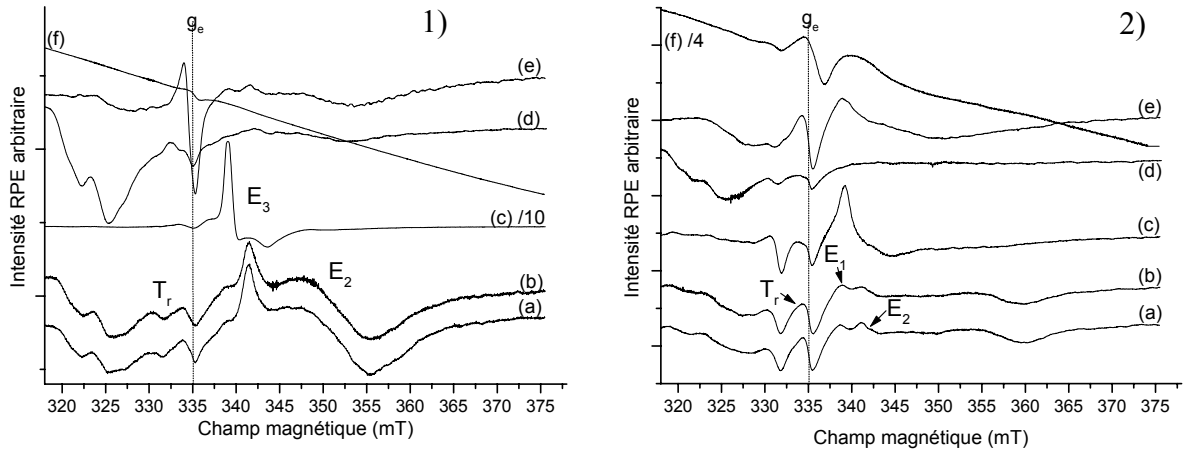


Figure A.VI.4 : Spectres RPE des différentes hollandites irradiées enregistrés à T=70K (1) et 10 K (2) (P=20 (1) ou 6,3 (2) mW, MA=0,5mT, ν=9,394 GHz) : $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (a), $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ (b), $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (c), $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ traitée sous oxygène et irradiée (d), $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ (e), $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (f).

L'ordre des facteurs g du signal 'centre à trou' de la Ba-Cr-hollandite (Figure A.VI.5), $g_3 >> g_e > g_2 > g_1$, indique qu'il est associé des ions O_2^- (paragraphe II.3.2.1. du chapitre VI). Par conséquent, seules les valeurs du facteur g, ainsi que la largeur du signal (2,2 mT au lieu de 1,6 mT) diffèrent du signal Tr de la hollandite modèle $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, ce qui résulte

probablement des modifications structurales engendrées par le remplacement des ions Al^{3+} par des ions Cr^{3+}. Les caractéristiques du signal 'centre à trou' observé pour la Fe-hollandite n'ont pas pu extraites, étant donnée sa faible intensité.

D'autre part, la hollandite $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a également été caractérisée. Cette étude a porté sur deux matériaux différents car l'échantillon brut de synthèse présente, avant irradiation, une quantité non négligeable d'ions Ti^{3+} (9. 10^{17} spins. cm^{-3}) se traduisant par l'existence du signal E_3 (similaire à celui des matériaux de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ résultant d'un broyage fin et d'un traitement thermique à 1320°C pendant 96h, paragraphe II.1.2.2. du chapitre VI), gênant la détection des signaux induits (Figure A.VI.4). Cette forte réduction des ions Ti^{4+} résulte probablement d'un certaine volatilité de l'oxyde de gallium Ga_2O_3. Par conséquent, une partie de cette céramique a été traitée sous oxygène de sorte qu'aucun signal associé à des ions Ti^{3+} ne soit observable avant irradiation sur ce second échantillon étudié.

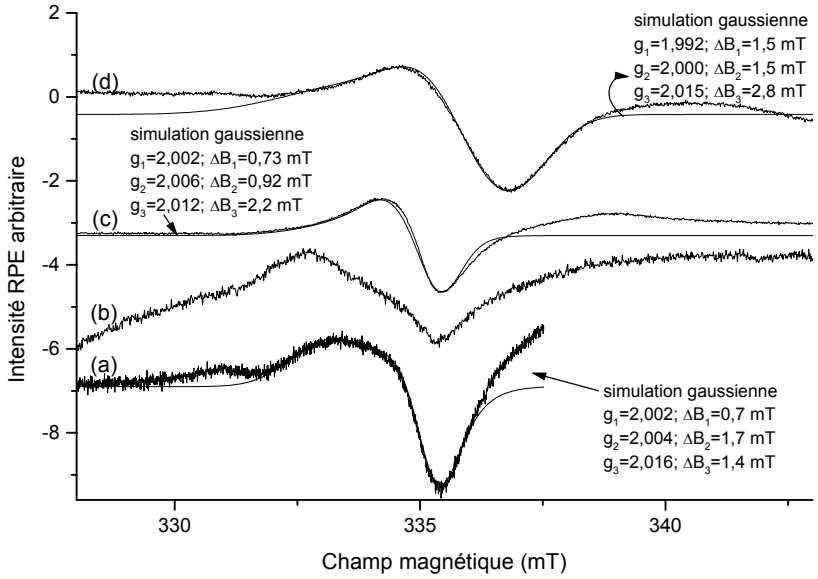


Figure A.VI.5 : Les différents signaux de type centre à trou et leurs simulation selon la composition de la hollandite irradiée (T=10K, P=0,02 à 0,3 mW, MA=0,2-0,5mT, ν=9,394 GHz) : (a) $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, (b) $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ recuit sous oxygène, (c) $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, (d) $Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

Comme le montre la Figure A.VI.4 (c, d), l'irradiation électronique de ces deux Ba-Ga-hollandites a induit un signal de type centre à trou et le signal E_2. Le signal de type centre à trou est relativement similaire au signal T_r (Figure A.VI.4 2), bien qu'il soit légèrement plus large (2 mT) et possède des valeurs de facteur g légèrement différentes (Figure A.VI.5). Il est donc également associé à des ions superoxydes O_2^-. Par ailleurs, le signal E_1 n'est pas détecté[1]. De plus, la concentration relative au signal E_2 est nettement inférieure à celle du

[1] Nous pouvons affirmer que le signal E_1 n'est pas généré sur la Ba-Ga-hollandite traitée sous oxygène, ce qui n'est pas le cas de la Ba-Ga-hollandite non traitée en raison de la présence du signal E_3. Par conséquent, le fait que le signal E_1 ne soit pas observé après irradiation peut résulter soit du traitement sous oxygène, soit de la

signal E_2 de $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (Figure A.VI.4a, Tableau A.VI.1). Ces différences suggèrent une plus grande stabilité de cette hollandite par rapport à $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, tout du moins du point de vue des défauts paramagnétiques.

Par conséquent, quelle que soit la nature des cations C, des centres à trou de type O_2^- sont induits, en concentrations relativement similaires. Par contre, les centres à électrons ne sont pas toujours observés ou sont présents en moins grande concentration (Tableau A.VI.1), en particulier pour la Ba-Ga-hollandite car nous ne pouvons pas juger de cela pour les Ba-Fe- et Ba Cr-hollandites. Néanmoins, concernant l'absence du signal E_1 sur la Ba-Ga-hollandite, le traitement thermique oxydant avant irradiation de la céramique n'est peut-être pas innocent.

Tableau A.VI.1 : Concentrations de spins (spins. cm^3) relatives aux signaux T_r, E_1 et E_2 selon la composition de la hollandite.

Compositions	signal T_r	signal E_1	signal E_2
$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$1.\ 10^{16}$	$9{,}5.\ 10^{14}$	$4.\ 10^{17}$
$Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$	$1{,}5.\ 10^{16}$	$2{,}5.\ 10^{15}$	$3{,}5.\ 10^{17}$
$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$3.\ 10^{16}$	-	traces
$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ recuit sous O_2	$1.\ 10^{16}$	-	$3.\ 10^{16}$
$Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$	$2.\ 10^{16}$	9.10^{14}	$5.\ 10^{16}$
$Ba_{1,16}Cr_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$4.\ 10^{16}$	-	-

II.2. Influence des cations des tunnels

Pour cela, deux compositions de hollandite ont été étudiées, $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$ et $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$, la première afin de déterminer l'effet du taux d'occupation des tunnels et la seconde l'effet de la substitution partielle des ions Ba^{2+} par des ions Cs^+.

Comme l'illustre la Figure A.VI.4, les 3 signaux T_r, E_1, E_2 détectés sur la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, sont induits dans la hollandite $Ba_{1,21}Al_{2,42}Ti_{5,58}O_{16}$, en intensité relativement similaire (Figure A.VI.4, Tableau A.VI.1).

Par conséquent, la nature et la concentration des défauts relatifs aux signaux T_r, E_1, E_2, est indépendante du taux de baryum dans les tunnels, même pour celui correspondant à des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en cations Ba^{2+} (signal E_2).

L'irradiation électronique effectuée sur le matériau $Ba_1Cs_{0,28}Al_{1,46}Ga_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ génère également 3 signaux relativement similaires aux signaux T_r, E_1, E_2 observés pour la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, d'intensité semblable pour les deux premiers signaux, ce qui n'est pas le cas du signal E_2 (Figure A.VI.4, Figure A.VI.5, Tableau A.VI.1). Cette différence de concentration du défaut relatif au signal E_2 résulte vraisemblablement de la substitution des ions Al^{3+} par les ions Ga^{3+}, d'après les résultats précédents sur la hollandite

résistance de la Ba-Ga-hollandite. En effet, le traitement sous oxygène peut participer à cette observation, d'autant plus que le signal E_1 est associé à des ions Ti^{3+} possédant une lacune d'oxygène à leur proximité.

$Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$. Par contre, le signal E_1 est observé, ce qui n'était pas la cas pour la Ba-Ga-hollandite. Il est difficile d'interpréter cette différence car plusieurs paramètres changent entre ces deux compositions: introduction des ions Al^{3+}et des ions Cs^+ et traitement oxydant. Néanmoins, par comparaison avec la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, l'hypothèse la moins probable est l'incorporation des ions Cs^+. **Par conséquent, la substitution partielle des ions Ba^{2+} par les ions Cs^+ semble avoir peu ou pas d'influence sur la concentration des défauts induits.**

Par conséquent, cette étude a tout d'abord montré qu'aucune modification structurale n'est induite par les irradiations électroniques, quelle que soit la composition de la hollandite. De plus, les défauts ponctuels paramagnétiques générés sont de nature semblable, des ions Ti^{3+} et des ions superoxydes O_2^-, pour l'ensemble des hollandites. Nous avons également mis en évidence que la concentration des défauts dépend très peu ou pas du taux d'occupation des tunnels ou de la substitution partielle des ions Ba^{2+} par des ions Cs^+. Par contre, la nature du cation C a une influence notable sur les défauts de type centre à électrons, tout du moins entre Al^{3+} et Ga^{3+}, ne pouvant juger des ions paramagnétiques Cr^{3+} et Fe^{3+}. Ainsi, la Ba-Ga-hollandite semble posséder une résistance aux irradiations électroniques plus importante que la Ba-Al-hollandite. Néanmoins, cette étude mérite d'être approfondie, tout d'abord en étudiant la stabilité thermique de ces défauts induits dans l'échantillon Ba-Ga-hollandite recuit sous O_2 mais aussi en reproduisant les irradiations électroniques sur un matériau de Ba-Ga-hollandite résultant d'une synthèse utilisant un broyage manuel, afin d'éviter le traitement sous O_2 nécessaire pour diminuer la concentration des ions Ti^{3+} présents, dont l'influence sur la création des défauts ponctuels n'est pas connue.

III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. Amorelli, J. C. Evans, C. C. Rowlands, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* **83** (12), 3541 (1987).

[2] P. Andersson, E. L. Kollberg, *Physical Review B* **8** (11), 4956 (1973).

[3] J. S. Thorp, H. S. Eggleston, *Journal of Materials Science* **4**, 1140 (1985).

[4] M. Grätzel, R. F. Howe, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 2566 (1990).

[5] F. Kubec, Z. Sroubek, *The Journal of Chemical Physics* **57** (4), 1660 (1972).

[6] F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* **84** (1), 237 (1988).

[7] P. H. Zimmermann, *Physical Review B* **8** (8), 3917 (1973).

[8] P. F. Chester, *Journal of Applied Physics* **32** (5), 866 (1961).

[9] J. Kiwi, *Chemical Physics Letters* **106** (1,2), 135 (1984).

[10] R. S. Roth, L. W. Coughanour, *Journal of Research of the National Bureau of standards* **55** (4), 209 (1955).

[11] V. N. Bogomolov, L. S. Sochava, *Soviet Physics - Solid state* **9** (11), 2647 (1968).

[12] P. F. Chester, *Journal of Applied Physics* **32** (10), 2233 (1961).

[13] S. W. Hodgskiss, J. S. Thorp, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **36**, 303 (1983).

Annexe VII: Principes et appareillages des différentes techniques ou logiciels utilisés

I. ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I.1. Diffraction sur poudre

La majorité des diffractogrammes ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Siemens D 5000 de géométrie Bragg-Brentano, pourvu d'une anticathode au cobalt ($\lambda_{K\alpha 1}$ = 1,78897 Å). Pour déterminer des paramètres de maille, les diffractogrammes sont d'abord traités à l'aide du programme de simulation Profile Fitting afin de déterminer précisément la position des raies de diffraction. Les paramètres de maille sont ensuite affinés par une méthode des moindres carrés, grâce au logiciel U–FIT.

Les diagrammes de diffraction des rayons X utilisés pour les affinements structuraux ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre INEL de géométrie Debye-Scherrer, pourvu d'une anticathode de cuivre (λ_{Cu} = 1,540598 Å). Pour ces affinements structuraux, nous avons utilisé le programme Winplotr-Fullprof reposant la méthode de Rietveld. Dans cette procédure, le programme cherche à minimiser le résidu M défini par :

$$M = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2$$

où $\omega_i = (1/\sigma_i)^2$ est le poids associé à l'intensité expérimentale y_i mesurée au ième pas du diagramme (σ_i est la variance associée à l'observation y_i) et y_{ci} est l'intensité calculée au pas i. Les critères qui sont habituellement utilisés pour juger du degré de convergence et de la qualité de l'affinement sont les suivants :

- Le facteur de Bragg: $R_B = \dfrac{\sum_k \left| I_k("obs") - I_k(calc) \right|}{\sum_k I_k("obs")}$
- Le facteur de structure: $R_F = \dfrac{\sum_k \left| \sqrt{I_k("obs")} - \sqrt{I_k(calc)} \right|}{\sum_k \sqrt{I_k("obs")}}$

- Le facteur de profil: $R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$
- Le facteur de profil pondéré: $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}}$
- Le facteur attendu : $R_{exp} = \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_i^2}$
- $\chi^2 = \frac{M}{N - P + C}$

où I_k('obs') représente l'intensité observée de la $k^{ième}$ réflexion calculée au terme de l'affinement en distribuant chaque intensité individuelle y_i entre les pics de Bragg qui y contribuent sur la base des intensités intégrées calculées I_k(calc) par la relation

$$I_k("obs") = \sum_i I_k(calc)\Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

avec Ω_{ik} décrivant la forme du $k^{ième}$ pic au pas de mesure i et y_{bi} l'intensité du fond continu au pas de mesure i. N, P, C indiquent le nombre d'observations, de paramètres affinés et de contraintes introduites dans l'affinement, respectivement.

Pour juger de l'avancement de l'affinement, le facteur R_{wp} est le plus significatif car le résidu M intervient à son numérateur. Il peut atteindre au mieux la valeur indiquée par R_{exp} qui correspond au facteur attendu pour un affinement parfait avec des données correctement pondérées. Néanmoins, le mieux est encore d'observer le diagramme différence entre le diagramme expérimental et celui simulé. Pour évaluer la qualité du modèle structural, les facteurs R_B et R_F sont utilisés .

I.2. Diffraction sur monocristal

Les étapes de la détermination structurale sont les suivantes :

- La sélection du cristal selon sa taille (centaines de μm) et sa qualité cristalline (notamment absence de maclages).
- L'acquisition de données à l'aide d'un diffractomètre Brücker-Nonius Kappa CCD, utilisant la radiation K_α du molybdène (λ=0,71073 Å) (Tableau A.VII.1). La symétrie du groupe ainsi que les paramètres de maille sont recherchés automatiquement lors d'une acquisition rapide. Selon le groupe d'espace, l'acquisition des intensités porte sur une certaine zone de l'espace réciproque et sont alors enregistrées lentement les réflexions satellites et plus rapidement les principales. Ainsi à partir de nombreux clichés enregistrés avec notamment une redondance de certaines raies, des plans sont reconstruits et résulte ensuite un fichier des

intensités diffractées et des indexations associées à chaque réflexion. Les corrections de Lorentz Polarisation et une correction empirique d'absorption sont appliquées aux données.

- L'affinement des paramètres de maille est réalisé par une méthode des moindres carrés à l'aide du programme U-fit.
- L'affinement structural est effectué à l'aide du programme JANA2000 pour obtenir les positions atomiques des atomes de la maille. Ce programme repose également sur une méthode de Rietveld mais permet de considérer des structures modulées telles que la hollandite.

Les facteurs de confiance intervenant lors de l'affinement sont le facteur de structure R (appelé précédemment R_F dans le logiciel Fullprof), le facteur de profil pondéré R_w (R_{wp} précédemment).

Tableau A.VII.1 : Conditions d'acquisition des diffractogrammes sur monocristal.

Acquisition des données : Enraf-Nonius CCD-4F		
Monocristal	$Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$	$Ba_{1,32}Al_{0,96}Fe_{1,28}Ti_{5,66}O_{16}$
Monochromateur	graphite	graphite
Radiation	Mo K_α (λ=0,71073 Å)	Mo K_α (λ=0,71073 Å)
Mode de balayage	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
Domaine des hkl	-21<h<30 ; -26<k<30 ; -30<l<29	1<h<6; -26<k<26 ; -29<l<30
Nombre de réflexions mesurées	3875	31537
Critère d'observation des réflexions	$I>2\sigma(I)$	$I>2\sigma(I)$
Facteur d'accord	0,057	0,079
Coefficient linéaire d'absorption	73 cm^{-1}	87 cm^{-1}

II. MICROSCOPIE ELECTRONIQE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) que nous avons utilisé est un appareil HITACHI S2500 muni d'un filament de tungstène. Les observations ont été réalisées sur des échantillons mis en résine et polis jusqu'à une finesse de grain de 1 µm en milieu anhydre. Le microscope permet d'acquérir des images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés : les clichés obtenus en électrons secondaires sont plus sensibles à la topologie de surface de l'échantillon alors que les clichés obtenus en électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques. L'ensemble des observations a été fait en fixant la tension d'accélération à 15 kV.

L'analyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) émis par les échantillons sous l'impact du bombardement électronique du MEB renseigne sur la nature des éléments présents dans la zone sondée et permet de déterminer leur composition. Ces rayons X correspondent à des photons émis lors des transitions de relaxation entre les couches électroniques internes des atomes excités par le faisceau d'électrons. Leur énergie est donc spécifique de l'élément émetteur et leur intensité est reliée à la quantité d'éléments présents dans la poire d'analyse (zone émettant les rayons X de taille minimale 2-3 µm) et à la

composition du matériau analysé. Le MEB que nous avons utilisé est équipé d'un détecteur de rayons X au germanium.

III. MICROSONDE ELECTRONIQUE (EPMA)

La majorité des compositions réelles des échantillons données dans ce mémoire ont été déterminées à l'aide de la microsonde électronique. Cette technique repose sur les mêmes principes que le MEB et permet également d'observer les échantillons en électrons secondaires et rétrodiffusés. Néanmoins, à la différence du MEB, la composition des échantillon est déterminée par analyse en dispersion de longueur d'onde des rayons X (WDX). Cette détection différente des rayons X émis par le matériau permet une plus grande résolution que l'analyse EDX. Cela est notamment important dans les cas de la hollandite où les raies de Ba, Cs et Ti ont tendance à se recouvrir.

Les étalons que nous avons utilisés pour déterminer la composition de nos matériaux sont indiqués dans le Tableau A.VII.2.

Tableau A.VII.2 : Etalons utilisés pour la détermination des compositions des échantillons.

Élément dosé	étalon	Élément dosé	étalon	Élément dosé	étalon
Ba	$BaSO_4$	Ti	$MnTiO_3$	Zr	zircon
Cs	$CsTiAsO_5$	P	apatite	Mg	olivine
Al	Al_2O_3	Si	albite	Sc	$ScPO_4$
Fe	Fe_2O_3	Ga	Ga_2O_3	Cr	Cr_2O_3

IV. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été menées sur un microscope électronique JEOL 2000 EX pour les études de diffraction, et sur un microscope TOPCON 002B pour les études en imagerie haute-résolution, qui possède une résolution ponctuelle de 0,18 nm, tous deux présentant une tension d'accélération des électrons de 200kV. Ces études ont été menées sur des poudres broyées dans l'éthanol et déposées sur des grilles de cuivre revêtues d'un film de carbone après évaporation de l'éthanol.

Cette technique permet d'observer des images haute résolution du matériau à l'échelle de l'angstrœm ou d'obtenir des clichés de diffraction électronique de certains plans cristallographiques, ce qui a permis de qualifier l'ordonnancement des cations Ba^{2+} au sein des tunnels de la hollandite.

V. DURABILITE CHIMIQUE

Les tests de lixiviation effectués au cours de notre travail, non dupliqués, ont été effectués en soxhlet à 100°C. L'objectif du test soxhlet est de mesurer la vitesse initiale de dissolution des échantillons. Le soxhlet est un appareil qui permet de lixivier l'échantillon par

de l'eau pure constamment renouvelée (Figure A.VII.1). En effet, de la vapeur d'eau est produite dans un bouilleur qui se recondense dans la colonne réfrigérante. L'eau est alors réchauffée dans le serpentin avant de s'écouler dans la nacelle où est posé l'échantillon. Le trop plein d'eau s'écoule par débordement dans le bouilleur. Ainsi, il y a un renouvellement continu de la solution contenue dans la nacelle où elle se concentre en éléments relâchés par l'échantillon. La durée du test est généralement de 14 à 28 jours pendant lesquels 4 prélèvements de lixiviat dans le bouilleur sont effectués et analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) afin de connaître les pertes normalisées des principaux éléments constitutifs du verre.

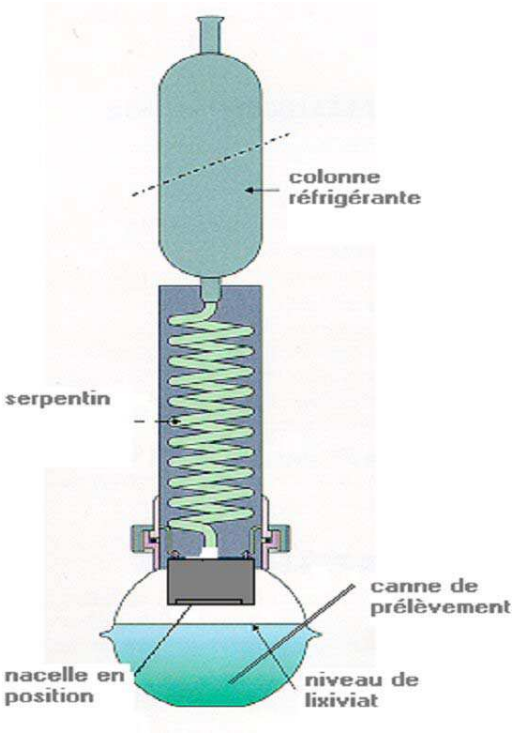


Figure A.VII.1 : représentation de l'appareillage soxhlet.

La perte normalisée (PMN) de l'élément i correspond à la quantité de l'échantillon qui doit être altéré pour donner la concentration en l'élément i effectivement mesurée en solution. Elle est déterminée à partir de l'expression (A.VII.1),

$$PMN_i(j) = \frac{Q_i(j) \cdot R_i}{\%_i \cdot S} \qquad \textbf{(A.VII.1)}$$

où Qi(j) est la quantité de matière i passée en solution, R_i le facteur de conversion de l'élément i sous la forme oxyde dans l'échantillon (rapport du pourcentage massique de l'oxyde i par rapport à celui de l'élément i), $\%_i$ le pourcentage en poids de l'oxyde i, S la surface géométrique initiale de l'échantillon. La vitesse initiale d'altération du matériau par rapport à l'élément i est la pente de l'évolution de la PMN(i) en fonction du temps lorsque cette évolution est linéaire.

VI. CONDUCTIVITE IONIQUE

La détermination de la conductivité ionique de nos céramiques hollandites de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ et $Ba_{1,16}Ga_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a été effectuée à partir de mesures diélectriques.

Ces mesures ont été réalisées entre 25 et 170°C sur une large gamme de fréquences comprise entre 40 Hz et 110 MHz à l'aide d'un analyseur d'impédance Agilent 4294. Elles reposent sur la détermination du coefficient de réflexion en comparant les amplitudes et les phases de l'onde incidente et réfléchie. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule coaxiale dans laquelle est placé l'échantillon de forme cylindrique entre l'âme centrale du guide et le court-circuit (Figure A.VII.2). Pour mettre en forme nos échantillons, nous avons broyé finement nos céramiques puis ajouté du camphre servant de liant pour les repastiller sous forme cylindrique. Ces pastilles (environ 18 mg) sont alors traitées thermiquement à 1200°C pendant 6 heures pour assurer leur bonne tenue mécanique. Elles possèdent alors un diamètre de 3 mm correspondant à celui de l'âme centrale et une épaisseur de 0,8 mm, résultant en une densité géométrique comprise entre 73 et 80% de la densité théorique. Les faces des pastilles sont alors recouvertes de laque d'argent assurant un bon contact électrique entre l'âme centrale et le court-circuit.

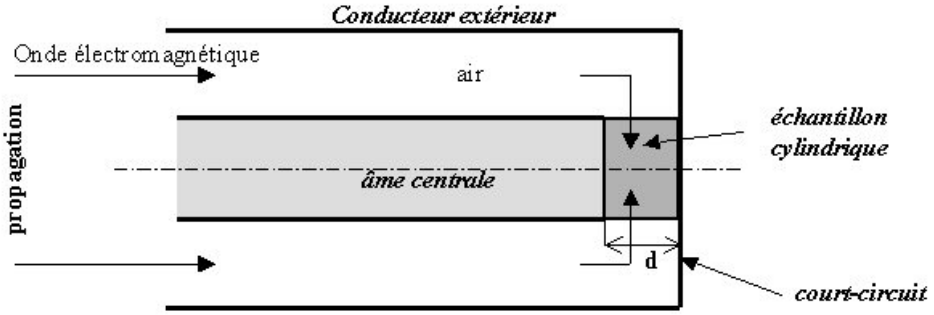


Figure A.VII.2 : Dispositif expérimental de la conductivité ionique.

A partir de la mesure du coefficient de réflexion complexe, l'admittance Y de l'échantillon est calculée, permettant alors d'accéder à sa permittivité complexe grâce à un calcul par itération effectué à partir du logiciel SUPERPOL, reposant sur la relation donnée par l'équation (A.VII.2),

$$Y = i\frac{k \cdot r}{v \cdot \mu_0 \cdot d} \cdot \frac{J_1(kr)}{J_0(kr)} \qquad \textbf{(A.VII.2)}$$

où $i=(-1)^{1/2}$ le nombre complexe, $k=2\pi\nu(\varepsilon(\nu))^{1/2}/c$ ($c=3.10^8$ $m.s^{-1}$), ν la fréquence de l'onde incidente, μ_0 la perméabilité du vide, r et d le rayon et l'épaisseur de l'échantillon, respectivement, J_0 et J_1 les fonctions de Bessel de première ordre d'ordre 0 et 1. La connaissance de la permittivité permet alors d'accéder à la conductivité σ et à la résistivité ρ complexes, d'après les équations (A.VII.3) (ε_0 étant la permittivité du vide).

$$\sigma(\nu) = i2\pi\nu\varepsilon_0\varepsilon(\nu)\ ;\ \rho(\nu) = 1/\sigma(\nu) \qquad \textbf{(A.VII.3)}$$

Généralement, les résultats expérimentaux sont interprétés à partir des diagrammes représentant la partie imaginaire (ε'' ou ρ'') en fonction de la partie réelle (ε' ou ρ') de la permittivité (diagramme Cole-Cole) ou de résistivité complexe.

VII. SPECTROMETRIE MICRO-RAMAN

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un triple-spectromètre T64000 Jobin-Yvon muni d'un laser Argon 70C5 de Coherent de longueur d'onde 514,532 nm. La puissance du laser est de 1,3 mW en sortie et de 0,3 mW sur l'échantillon afin d'éviter l'échauffement voire la destruction du matériau. De plus, le faisceau laser a été défocalisé pour éliminer des problèmes d'orientation des grains des céramiques (statistique sur un plus grand nombre de grains) si bien que la surface analysée correspond à $20\mu m^2$.

Cette technique repose sur l'interaction inélastique du rayonnement électromagnétique diffusé par les atomes et les vibrations du réseau de l'échantillon (prévisibles par la théorie des groupes pour un cristal). La variation d'énergie ΔE lors de l'interaction est mesurée relativement au faisceau incident par un nombre d'onde (cm^{-1}). Cette technique est notamment sensible aux modifications des distances interatomiques ou à la coordinence des atomes [1].

VIII. ABSORPTION ET FLUORESCENCE OPTIQUES

VIII.1. Absorption optique

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR double faisceau CARY-5E (Varian), capable de travailler suivant deux modes: en transmission pour les échantillons transparents (ce qui n'est pas notre cas) ou en réflexion diffuse pour les poudres. La gamme de longueur d'onde accessible s'étend de l'ultra-violet (180 nm) jusqu'à l'infra-rouge (3200 nm). Cet appareillage permet d'obtenir une résolution pouvant aller jusqu'à 0,01 nm dans l'UV-visible et 0,04 nm dans l'IR selon la taille des fentes utilisées.

L'ensemble de nos spectres d'absorption a été enregistré par réflexion diffuse. Les échantillons réduits en poudre sont placés à la surface d'une sphère d'intégration qui permet de recueillir le rayonnement réfléchi par le matériau. La ligne de base a été enregstrée sur un échantillon en polytétrafluoroéthylène, matière de la sphère intégrante et est soustraite automatiquement des spectres d'absorption. Ces spectres de réflexion diffuse enregistrés en pourcentage de réflexion diffuse (%R) sont ensuite traités par la transformée de Kubelka-Munk pour les obtenir en absorbance.

VIII.2. La fluorescence optique

Pour la réalisation des spectres de fluorescence, l'excitation a été produite par un laser pulsé YAG (grenat d'yttrium et d'aluminium) triplé (355 nm). Ce laser est utilisé soit seul, à 355 nm, soit avec un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) accordable entre 420 et 2500 nm. Le signal est détecté au moyen d'une caméra ICCD (Intensified Charged Couple Device) pour les émissions UV-Vis. Le schéma du dispositif est présenté sur la Figure A.VII.3. Les déclins de fluorescence sont enregistrés à l'aide du même dispositif expérimental en enregistrant l'évolution des spectres de fluorescence en fonction du temps.

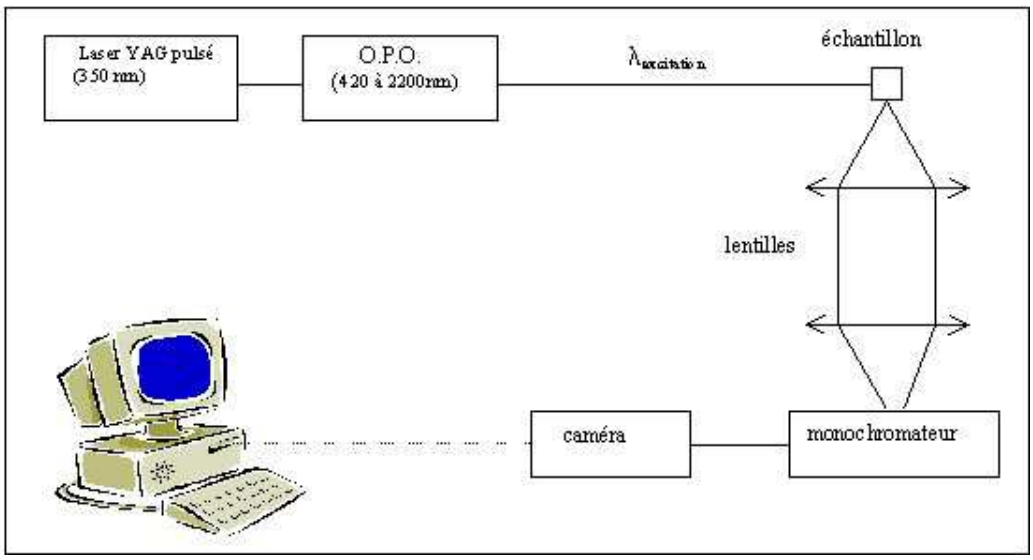


Figure A.VII.3 : dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence.

IX. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) consiste à étudier le comportement du moment magnétique de noyaux à spin nucléaire I non nul sous l'influence simultanée d'une onde radiofréquence, d'un champ magnétique externe et du champ magnétique local crée par les noyaux voisins.

IX.1. Principe de la RMN

Les noyaux de spin nucléaire I non nul possèdent un moment magnétique nucléaire μ colinéaire à **I**, donné par l'équation (A.VII.4):

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \qquad \textbf{(A.VII.4)}$$

avec γ le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau et $\hbar$ la constante de Planck réduite. Un noyau de spin I possède 2I+1 états d'énergie tous dégénérés et caractérisés par le nombre quantique mI =-I, -I+1,…+I. L'action d'un champ magnétique B_0 statique entraîne une levée de dégénérescence de ces niveaux d'énergie, de part l'interaction Zeeman entre ce

champ externe et le moment magnétique du spin nucléaire décrite par l'hamiltonien suivant l'équation (A.VII.5):

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \qquad \textbf{(A.VII.5)}$$

Les différents niveaux d'énergie ont alors pour valeur :

$$E_{mi} = -m_i \gamma \hbar B_0 \qquad \textbf{(A.VII.6)}$$

L'évolution de l'écart entre deux niveaux de spin (cas où I=1/2) en fonction du champ magnétique B_0 est représentée sur la Figure A.VII.4.

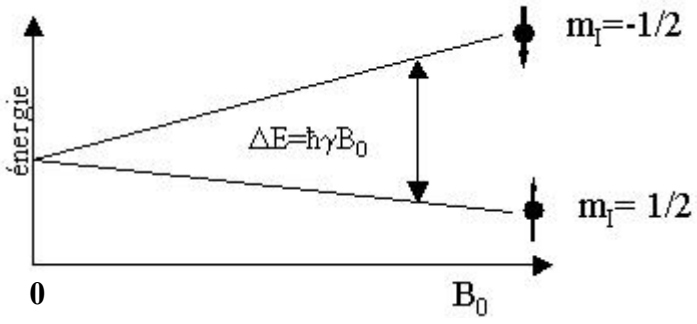


Figure A.VII.4 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique B_0 pour I=1/2.

La RMN consiste à induire des transitions entre ces différents niveaux (les règles de sélection de ces transitions sont $\Delta m_I = \pm 1$) à l'aide d'un champ magnétique oscillant B_{RF} (onde radiofréquence de fréquence ν). La résonance a lieu quand ΔE=hν (ΔE correspondant à l'écart entre deux niveaux d'énergie donnés).

Une seconde description de la RMN (dite classique) reposant sur le mouvement giratoire d'un moment magnétique dans un champ permet de mieux appréhender l'acquisition des spectres par des méthodes impulsionnelles (Figure A.VII.5).

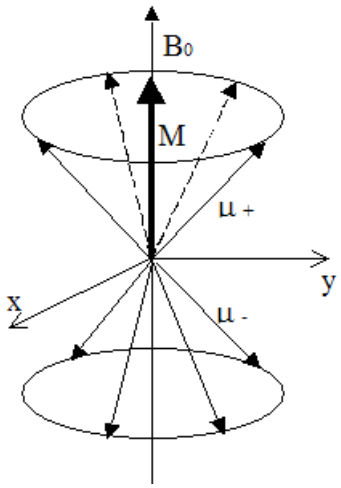


Figure A.VII.5 : Précession du moment magnétique $\vec{\mu}$ autour du champ magnétique $\vec{B}_0$.

A l'équilibre, le champ B_0 induit une aimantation macroscopique M alignée avec B_0 résultant de l'ensemble des moments nucléaires présents dans l'échantillon et de la différence de population entre les niveaux d'énergie régie par les lois de Boltzmann. L'aimantation M s'écrit selon l'équation (A.VII.7), avec N le nombre de spins.

$$M = \frac{N\hbar^2\gamma^2 I(I+1)}{3kT} B_0 \qquad \textbf{(A.VII.7)}$$

Les moments magnétiques sont animés d'un mouvement de précession autour de l'axe B_0 à la fréquence de Larmor ν_0. Des noyaux identiques tournent à la même vitesse.

Lorsque l'on applique un champ magnétique B_{RF} oscillant à la fréquence ν et perpendiculaire à B_0, le moment magnétique μ va s'incliner et effectuer un mouvement de précession supplémentaire autour de B_{RF} . Le choix de l'amplitude du champ radiofréquence et de la durée de son application détermine l'orientation finale de l'orientation de M (angle entre M et B_0). Généralement, les valeurs des champs sont de quelques dizaines de kHz et les durées de l'ordre de quelques microsecondes. On utilise le plus souvent des impulsions de 90°. Après arrêt du champ oscillant B_{RF}, le moment magnétique va rejoindre plus ou moins rapidement sa position initiale, c'est à dire parallèle à B_0, en précessant autour de B_0 (Figure A.VII.5). Le signal qui est enregistré en RMN est lié à la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre. A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique est décrit par sa projection sur la direction B_0 (composante longitudinale) et sur le plan perpendiculaire à B_0 (composante transverse). Le retour à l'équilibre correspond à la disparition du signal transverse et la récupération de l'aimantation longitudinale, chacun de ces phénomènes est caractérisé par un temps de relaxation transverse T_2 (appelé aussi temps de relaxation spin-spin) et par un temps de relaxation longitudinal T_1 (appelé aussi temps de relaxation spin-réseau), respectivement. Le signal RMN (suivi dans le plan perpendiculaire à B_0) se traduit alors par une sinusoïde amortie en fonction du temps, appelé signal de précession libre (Figure A.VII.8). Cette décroissance est traitée au moyen d'une transformée de Fourier qui permet d'obtenir le spectre d'absorption du champ radiofréquence en fonction de la fréquence. Ce spectre se caractérise par la présence de différentes raies d'absorption (qui correspondent aux transitions entre les différents niveaux d'énergie), dont la position et la forme dépendent des interactions subies par le système de spins considéré. Le spectre RMN est représenté en fonction d'une échelle dite de déplacement chimique indépendant de la valeur de B_0. Elle correspond à la différence relative entre la fréquence obtenue pour l'échantillon et une référence dont la valeur est prise arbitrairement à 0. Le tout est multiplié par 10^6 et s'exprime en ppm.

IX.2. Les interactions magnétiques nucléaires

Dans le cas d'un spin isolé, la fréquence de précession de l'aimantation lors du retour à l'équilibre est égale à la fréquence de résonance du noyau. Cependant, pour un spin placé

dans un certain environnement, cette fréquence est légèrement différente en fonction du voisinage du noyau. Ainsi la position de la raie va dépendre du type de noyau et de ses interactions avec l'environnement local, de même pour la forme de la raie. Les principales interactions sont l'interaction de déplacement chimique (CS), l'interaction dipolaire (D) et pour les spins I>1/2 l'interaction quadrupolaire (Q).

IX.2.1. Interaction de déplacement chimique

Elle résulte de l'interaction entre le noyau et le nuage électronique local dont la forme est reliée à l'environnement du noyau. Le champ magnétique B_{ind} induit par le nuage électronique tend à s'opposer à B_o et lui est directement proportionnel selon l'équation (A.VII.8), σ étant le tenseur d'écrantage. Le champ ressenti par le noyau est donc plus faible que celui imposé extérieurement.

$$B_{ind} = -\sigma B_0 \qquad \textbf{(A.VII.8)}$$

L'hamiltonien de déplacement chimique est donné par l'équation :

$$H_{CS} = \gamma \cdot I \cdot \sigma \cdot B_0 \qquad \textbf{(A.VII.9)}$$

Le tenseur **σ** se décompose en deux parties : une partie isotrope, appelée déplacement chimique isotrope, et une partie anisotrope appelée anisotropie de déplacement chimique**. Le déplacement chimique isotrope indique la position de la raie et est directement relié à l'environnement immédiat des noyaux (nombre d'oxygènes autour des cations).** La partie anisotrope induit un élargissement des raies.

IX.2.2. Interaction dipolaire

Le couplage dipolaire décrit l'interaction magnétique entre spins nucléaires voisins. Il est inversement proportionnel au cube de la distance interatomique r entre deux spins nucléaires I_1 et I_2 (de rapport gyromagnétique γ_1 et γ_2) comme le montre l'expression (A.VII.10) de l'hamiltonien H_D. Cette interaction est aussi anisotrope.

$$\mathrm{H_D} = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \hbar}{\mathrm{r}^3} \cdot (\mathrm{I_1} \cdot \mathrm{I_2} - \frac{3}{\mathrm{r}^2} \cdot (\mathrm{I_1} \cdot \mathrm{r}) \cdot (\mathrm{I_2} \cdot \mathrm{r})) \qquad \textbf{(A.VII.10)}$$

IX.2.3. Interaction quadrupolaire

Elle concerne uniquement les noyaux de spin I supérieur à ½ qui possèdent un moment quadrupolaire électrique résultant de la distribution de charges électriques nucléaires non sphérique. L'interaction quadrupolaire provient du couplage entre ce moment quadrupolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique créé par l'environnement. **Elle est donc sensible à la distribution des charges autour du noyau, notamment à sa coordinence et à sa symétrie.** Elle se traduit par un hamiltonien H_Q donné par l'équation (A.VII.11) où V_{jk} est le tenseur de potentiel électrique créé par les électrons au

niveau du noyau avec j,k=x,y,z et Q_{jk} est le tenseur du moment quadrupolaire du noyau donné par $Q_{jk} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \cdot I_j I_k$ avec e.Q=V_{zz}.

$$H_Q = \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_{jk} V_{jk} \cdot Q_{jk} \qquad \textbf{(A.VII.11)}$$

Cette interaction est caractérisée par la constante de couplage quadrupolaire C_Q et le facteur d'asymétrie η définis par l'équation (A.VII.12). La constante de couplage quadrupolaire reflète l'intensité de l'interaction quadrupolaire tandis que le paramètre η renseigne sur la symétrie du site observé. (η=0 pour une symétrie cylindrique).

$$C_Q = \frac{e^2 qQ}{\hbar}, \ \eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad 0 \le \eta \le 1 \qquad \textbf{(A.VII.12)}$$

L'interaction quadrupolaire intervient jusqu'au second ordre car cette interaction est de l'ordre du MHz. Les transitions symétriques (+m/2↔-m/2), notamment la transition centrale (+1/2↔-1/2) ne sont pas affectées par l'interaction quadrupolaire au premier ordre, au contraire des transitions satellites (-3/2↔-1/2) (Figure A.VII.6). Généralement, les transitions satellites ne sont pas détectées car elles sont trop larges (≈ MHz) et sont donc noyées dans le bruit du spectre. L'interaction quadrupolaire, au second ordre, est inversement proportionnelle au champ B_0.

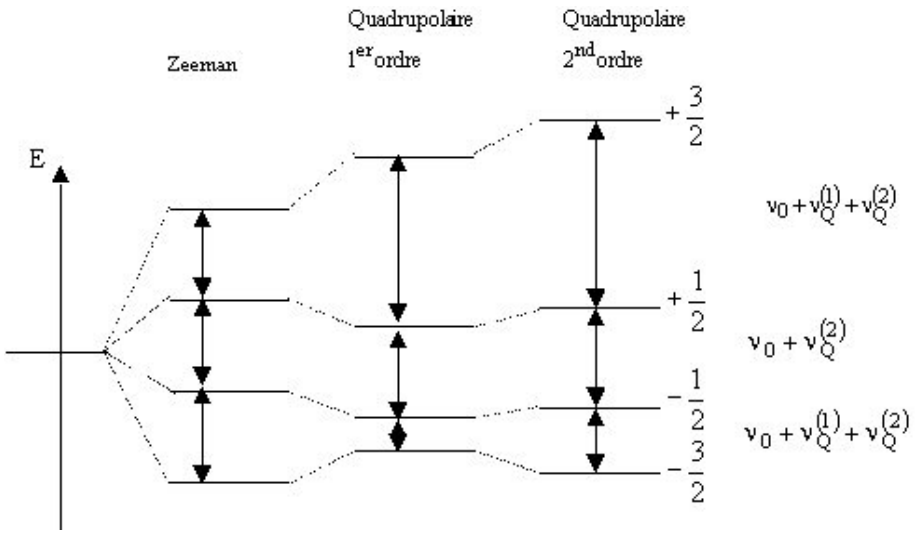


Figure A.VII.6 : Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un spin I=3/2 soumis à une interaction quadrupolaire du premier ordre et du second ordre avec $\nu_Q = \frac{3C_Q\left(1+\eta^2/3\right)^{1/2}}{2I(2I-1)}$, ν_0 la fréquence de Larmor.

IX.3. La RMN du solide haute-résolution

IX.3.1. La rotation à l'angle magique

La RMN MAS (Magic Angle Spinning) est une méthode permettant d'éliminer les interactions anisotropes intervenant au premier ordre, notamment l'anisotropie de déplacement chimique et de couplage dipolaire. L'anisotropie du couplage quadrupolaire au second ordre n'est que moyennée. Son principe est de faire tourner l'échantillon dans un rotor, à une vitesse rapide (jusqu'à ω_R=35 kHz), autour d'un axe incliné de θ = 54,74° (angle magique) par rapport à B_0 (Figure A.VII.7). Cette interaction annule le polynôme de Legendre du second ordre ($P_2[\cos\theta]$ en $(3.\cos^2\theta-1)/2$), facteur multiplicatif de toutes les interactions au premier ordre. Ainsi, les différentes anisotropies sont complètement moyennées si la vitesse de rotation est plus grande que la largeur de raie qu'elles induisent sur le spectre lorsque l'échantillon est statique. **Dans le cas contraire, les effets anisotropes résiduels se manifestent par l'apparition de bandes de rotation, espacées les unes des autres de la fréquence de rotation et dont l'intensité décroît avec les vitesses de rotation croissantes**. Ainsi, cette méthode permet d'affiner les raies de résonance par rapport à la RMN statique et ainsi d'obtenir une meilleure résolution et une meilleure sensibilité.

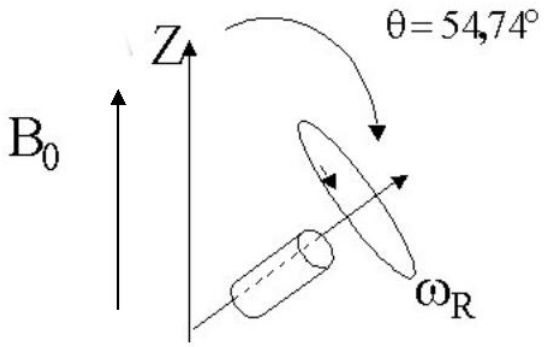


Figure A.VII.7 : La technique de rotation de l'échantillon à l'angle magique.

IX.3.2. La spectroscopie de corrélation multiquanta en rotation à l'angle magique (MQ-MAS)

Le technique MQ-MAS (acronyme de Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning) fait intervenir des transitions symétriques entre les niveaux de spin dites multi-quanta correspondant à Δm_I=p>1. Ces transitions sont possibles en raison de l'interaction quadrupolaire qui par ses effets de perturbation lève la règle de sélection Δm_I=1 (Figure A.VII.6). Le but de cette méthode est d'éliminer sur les spectres RMN la totalité des effets anisotropes du second ordre induit par l'interaction quadrupolaire. Or l'énergie d'une transition symétrique E pour une rotation de l'échantillon autour du champ magnétique B_0 à un angle θ est donnée par l'équation (A.VII.13) [2], où $w_Q=C_Q/(2I(2I-1))$, les termes C_n des

coefficients dépendant uniquement du spin et les termes A_n des coefficients dépendant de l'orientation du cristallite par rapport au champ magnétique.

$$E^2_{+p/2;-p/2} = \frac{w_Q^2}{\nu_0}\left[A_0 \cdot C_0(p) + A_2 \cdot C_2(p) \cdot P_2(\cos\theta) + A_4 \cdot C_4(p) \cdot P_4(\cos\theta)\right] \qquad \textbf{(A.VII.13)}$$

La rotation à l'angle magique permet d'annuler le terme $P_2(\cos\theta)$ mais pas $P_4(\cos\theta)$. De plus, ces deux polynômes ne possédant pas de racines communes, une rotation à un autre angle ne permet pas d'annuler simultanément ces deux polynômes. L'idée de la MQ-MAS est de ne pas utiliser ce terme d'orientation mais le terme de spin $C_4(m)$ en faisant varier m au cours de l'expérience de p à -1. Lors des expériences MQ-MAS, une impulsion radiofréquence excite les transitions p-quanta (MQ). Néanmoins, ne pouvant pas être détectées directement elles doivent être converties après une première période t_1, à l'aide d'une seconde impulsion dans la cohérence 1-quanta de la transition centrale et détectée pendant un temps t_2. En corrélant cette transition à la transition centrale, la compensation des termes de rang 4 a lieu au temps t_2 tel que $C_4(p).t_1 + C_4(-1).t_2=0$. De nombreuses étapes, non détaillés dans ce mémoire, sont nécessaires pour pouvoir obtenir, en pratique, un spectre à 2 dimensions avec une dimension isotrope et une dimension MAS [2].

IX.4. Dispositif expérimental

Les expériences RMN ont été réalisées à l'aide de deux spectromètres commerciaux BRUKER au Service de Chimie Moléculaire au CEA Saclay: AVANCE 300 et AVANCE 500. Les échantillons sont placés sous forme de poudre dans des rotors dont la taille dépend de la sonde utilisée (de diamètre 2,5 mm, 4 mm ou 7 mm) et mis en rotation à des vitesses comprises ente 12,5 et 32,5 kHz par un jet de gaz qui agit sur les ailettes du rotor.

Pour la RMN MAS, une impulsion radiofréquence est envoyée pendant une durée τ_w à la fréquence υ_0 selon la nature des noyaux sondés. Après un faible temps mort dû à des problèmes électroniques, la projection transverse du signal de précession libre est enregistrée. Cette séquence est répétée un certain nombre de fois afin d'optimiser le rapport signal/bruit , en attendant un temps minimal (τ_{REP}) de cinq fois le temps de relaxation spin-réseau T_1 entre chaque séquence (temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon z). Le principe d'acquisition du signal d'une expérience RMN est résumé par la Figure A.VII.8. Pour un spin 1/2, l'angle de basculement de l'aimantation est de $\pi/2$ par rapport à B_0 pour obtenir un signal d'intensité maximale. Néanmoins, pour des noyaux quadrupolaires, l'angle est souvent de $\pi/12$, par exemple pour un spin I=5/2, car lors d'impulsions très courtes de l'ordre de la microseconde, l'intensité de la transition centrale est indépendante de la valeur de l'interaction quadrupolaire. Une telle acquisition permet alors d'obtenir des spectres MAS quantitatifs. La majorité de nos spectres ont été enregistrés à l'aide d'une impulsion de durée 1 μs (τ_w) et un temps de répétition de 1 s (τ_{REP}).

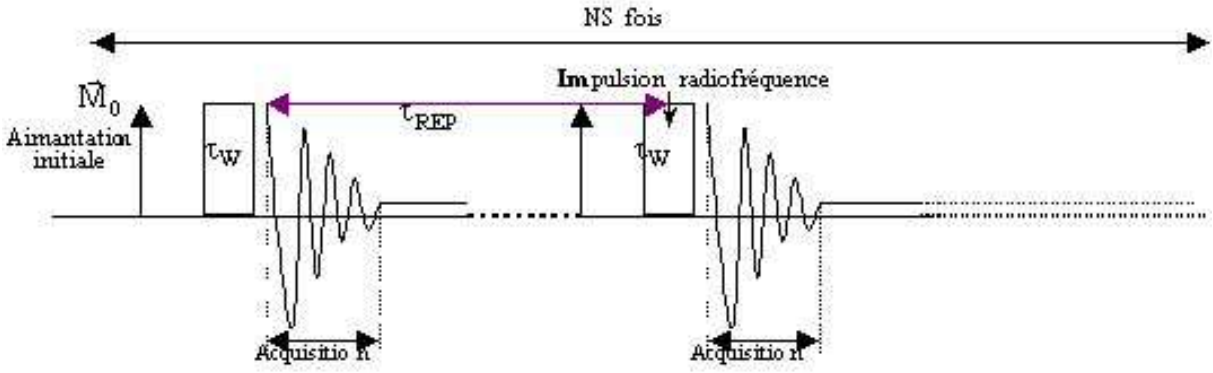


Figure A.VII.8 : représentation schématique d'une séquence simple RMN MAS.

X. LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) repose sur le même principe que la RMN, à la différence près qu'elle concerne cette fois-ci les spins électroniques et non nucléaires.

X.1. Principe théorique

Elle consiste à induire une transition entre deux niveaux d'états de spin électronique dont la levée de dégénérescence résulte de l'effet Zeeman sous l'action d'un champ magnétique externe (principe de la Figure A.VII.4).

En effet, un électron libre est caractérisé par son spin S =1/2 auquel est associé un moment magnétique μ_e défini par l'équation (A.VII.14),

$$\mu_e = -g_e\beta_e S \qquad \textbf{(A.VII.14)}$$

où g_e est le facteur g de l'électron libre (g_e=2,0023) et β_e le magnéton de Bohr. Dans un champ magnétique B_0, cet électron subit une interaction qui se décrit par l'hamiltonien suivant l'équation (A.VII.15)

$$H = -\vec{\mu}_e.\vec{B}_0 = g_e\beta_e \cdot \vec{B}_0 \cdot \vec{S} \qquad \textbf{(A.VII.15)}$$

Il en en résulte une levée de dégénérescence de spin entre les deux états m_s=+1/2 (spin S parallèle au champ magnétique) et m_s=-1/2 (spin S antiparallèle au champ) dont les énergies sont respectivement $E_\alpha = +\frac{1}{2}g_e\beta_e B_0$ et $E_\beta = -\frac{1}{2}g_e\beta_e B_0$. Il est alors possible d'induire des transitions entre ces deux niveaux (les règles de sélection de ces transitions sont $\Delta m_S = \pm 1$) en appliquant un champ magnétique B_r de fréquence ν satisfaisant à la condition de résonance suivante:

$$\Delta E = h\nu = g_e\beta_e B_0 \qquad \textbf{(A.VII.16)}$$

Au sein du matériau, l'électron n'est plus isolé et subit plusieurs types d'interaction avec les spins nucléaires ou les spins électroniques de son environnement.

X.1.1.1. Interaction hyperfine

Le couplage du spin électronique avec le spin nucléaire I (I≠0) de l'atome qui le porte est appelé interaction hyperfine. De la même façon que le spin électronique, le moment magnétique nucléaire $\mu_N = g_N \beta_N I$ interagit avec le champ magnétique B_0 (g_N et β_N sont respectivement le facteur g nucléaire dont la valeur dépend de la nature du noyau et le magnéton nucléaire égal à $\frac{eh}{2mc}$). L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\hat{H} = g_e \beta_e \cdot \vec{B}_0 \cdot \vec{S} - g_N \beta_N \cdot \vec{B}_0 \cdot \vec{I} + A\vec{S} \cdot \vec{I} \qquad \textbf{(A.VII.17)}$$

où A est la constante d'interaction hyperfine. Cette interaction entraîne une nouvelle décomposition de chaque niveau de spin électronique. D'après les règles de sélection ($\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$), le spectre présentera alors 2I+1 raies de structure hyperfine de même intensité et distantes de A.

Il est également possible d'observer un couplage entre le spin électronique d'un élément et les spins nucléaires des atomes voisins, appelé interaction superhyperfine. Ainsi, en présence de n noyaux de spins I qui interagissent avec l'électron, le spectre présentera 2nI+1 raies.

X.1.1.2. Interaction fine

Dans certains cas, les spectres RPE peuvent présenter une structure fine. De manière formelle, l'existence d'une structure fine peut être considérée comme résultant d'une interaction entre les spins des différents électrons contribuant au spin électronique S d'un même centre paramagnétique. Cette structure fine apparaîtra en particulier pour les ions de Kramers c'est-à-dire les ions à spin demi-entier $S \geq \frac{3}{2}$. Cette interaction est prise en compte dans l'hamiltonien de spin en ajoutant un terme supplémentaire dit de structure fine (ou de champ nul car l'observation des raies de structure fine est due à la séparation des doublets de Kramers en champ magnétique nul) égal à $\vec{S} \cdot D \cdot \vec{S}$ avec D tenseur en champ nul. Dans le cas général, 2S raies d'intensités inégales sont observées correspondant aux transitions permises ($\Delta m_s = \pm 1$).

X.2. Dispositif expérimental

Les spectromètres utilisés lors de notre étude sont des spectromètres BRUKER ESP 300e et ELEXSYS E500 travaillant en bande X, c'est à dire à une fréquence autour de 9,5 GHz. Ces spectromètres sont équipés de deux systèmes de régulation de la température, l'un

permettant un refroidissement à l'azote liquide (110 à 300K), l'autre à l'hélium liquide (de 3 à 300K).

Dans la pratique, les spectres RPE sont enregistrés à fréquence ν constante. Par conséquent, la condition de résonance se produit en faisant varier le champ magnétique B_0. D'autre part, pour des raisons de détection, le spectre RPE enregistré correspond à la dérivée de l'absorption RPE par rapport au champ magnétique.

X.3. Détermination des caractéristiques d'un signal RPE

Seules les caractéristiques principales sont ici présentées, c'est à dire le facteur g et la concentration en spins.

X.3.1.1. Le facteur g

La détermination des facteurs g permet d'identifier l'espèce paramagnétique observée et parfois de remonter à son diagramme des niveaux d'énergie. Expérimentalement, cette détermination peut être effectuée par différentes méthodes selon la forme du signal RPE:

- *lecture directe sur le spectre RPE pour un signal isotrope*. En effet, lorsque la condition de résonance est vérifiée au champ magnétique B, le facteur g peut être calculé à partir de la relation (A.VII.18), en corrigeant le champ de résonance observé du décalage en champ du spectromètre estimé à partir d'une substance de référence, le dpph (g_{dpph}= 2,0037).

$$g = \frac{0{,}0714484 \times \nu(\mathrm{MHz})}{B_{res}(\mathrm{mT})} \qquad \textbf{(A.VII.18)}$$

- *simulation des spectres RPE* (programme WIN EPR Simphonia). Ce programme permet de calculer par une méthode de perturbation au deuxième ordre le spectre RPE d'une espèce paramagnétique à partir de certains paramètres : les valeurs de spin électronique et nucléaire, les valeurs du tenseur g, les constantes de couplage hyperfin ainsi que les formes et largeurs de raie RPE souhaitées. Il faut pour déterminer les caractéristiques de l'espèce étudiée ajuster ces différents paramètres afin que le spectre calculé et le spectre expérimental soient identiques. Cette méthode est en particulier intéressante pour déterminer les facteurs g dans le cas où les signaux RPE observés sont anisotropes.

La valeur du facteur g dépend de la nature de l'espèce paramagnétique, de la symétrie de son site et de l'orientation du monocristal par rapport à la direction du champ magnétique (chapitre VI). Dans le cas de poudres, l'orientation des axes du tenseur g des centres paramagnétiques présents dans chaque grain est quelconque par rapport à la direction du champ magnétique. Le spectre résulte alors de la superposition des spectres élémentaires correspondants à toutes les orientations équiprobables. Pour chacun de ces spectres élémentaires, la valeur de g est comprise entre les composantes principales g_x, g_y et g_z du tenseur g, comme l'illustre la Figure A.VII.9. Selon la symétrie du site, plusieurs cas se présentent (Figure A.VII.9):

- en symétrie cubique : $g_x=g_y=g_z$
- en symétrie axiale : $g_x=g_y= g_\perp$, $g_z=g_{//}$
- en symétrie orthorhombique ou plus basse: $g_x \neq g_y \neq g_z$.

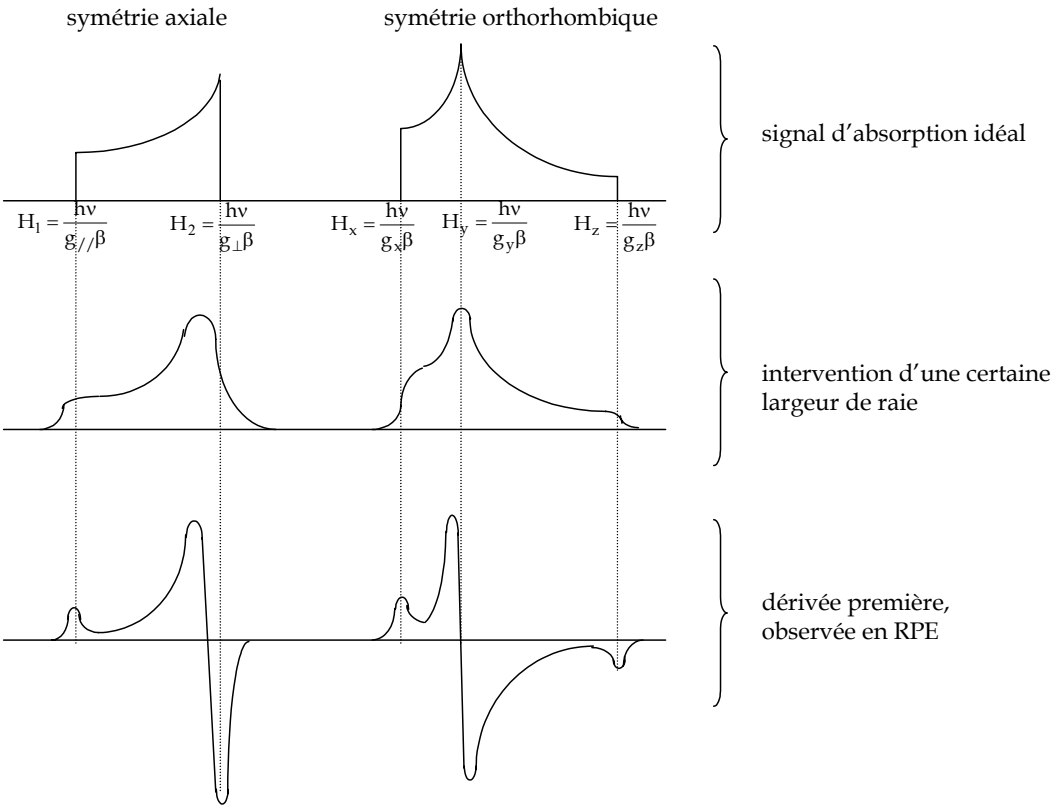


Figure A.VII.9 : spectres RPE de poudre d'un centre paramagnétique selon la symétrie de son site.

X.3.1.2. La concentration en spins

La RPE est également une technique quantitative moyennant quelques précautions. L'intensité du signal d'absorption, obtenue par double intégration du signal enregistré et notée I_{RPE}, est proportionnelle au nombre de spins électroniques contenus dans l'échantillon. Pour déterminer la concentration en spins $[spin]_{éch.}$, il suffit donc de comparer cette intensité et l'intensité I^0_{RPE} mesurée pour un échantillon dont la quantité de spins électroniques $N_{étalon}$ est connue (ici pour le dpph, $N_{étalon}=1{,}0066.10^{17}$ spins). La concentration en spins (spins. cm^{-3}) est alors déduite de l'expression (A.VII.19)

$$[spin]_{éch.} = \frac{I_{RPE} \times N_{étalon} \times \rho}{I^0_{RPE} \times m} \qquad \textbf{(A.VII.19)}$$

avec ρ, la masse volumique du produit à étudier et m, la masse de l'échantillon.

Des facteurs correctifs sont à ajouter à l'expression (A.VII.19) si les spectres RPE de l'échantillon à étudier et de l'échantillon étalon ont été enregistrés dans des conditions différentes (gain, modulation…). De plus, il est nécessaire de vérifier que le signal n'est ni

saturé ni surmodulé pour que l'intensité mesurée soit proportionnelle à la concentration de spins.

XI. LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

XI.1. Principe de la spectroscopie Mössbauer

Cette spectroscopie repose sur le phénomène de résonance γ nucléaire, correspondant à l'absorption d'un photon γ émis lors de la désexcitation d'un noyau émetteur S par un noyau absorbeur A de nature identique. Le noyau A est alors excité de l'état fondamental vers un niveau excité. Cette résonance n'est observée, sans énergie de recul du noyau et sans élargissement thermique de la raie, qui garde sa largeur naturelle, que pour certains noyaux présentant des transitions d'énergie inférieure à 100 keV, tels que ^{57}Fe.

Au sein des matériaux, le noyau absorbeur ^{57}Fe est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement qui vont perturber ses niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et peuvent être résolues par spectroscopie Mössbauer, en utilisant un balayage en énergie autour de l'énergie E_0 de la transition produit par l'effet Doppler dû au mouvement de la source par rapport à l'absorbeur. Elles ont plusieurs origines: l'interaction quadrupolaire électrique et l'interaction dipolaire magnétique.

XI.1.1. Partie isotrope de l'interaction quadripolaire électrique, Déplacement isomérique

Elle résulte de la partie sphérique de l'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Elle engendre une translation différente des niveaux nucléaires fondamental et excité qui est un double effet différentiel dû à la différence des rayons moyens du noyau dans l'état fondamental et l'état excité et à la différence des densités de charges électriques au noyau dans la source et l'absorbeur. (Figure A.VII.10). Par conséquent, si les environnements électroniques des noyaux émetteurs S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est décalée par rapport à la raie d'émission d'un paramètre appelé le **déplacement isomérique DI**, donné par l'équation (A.VII.13),

$$DI = \frac{Z \cdot e^2}{6.\varepsilon_0} \cdot \left(\left\langle r_e^2 \right\rangle - \left\langle r_f^2 \right\rangle \right) \cdot \left(\left| \Psi_A(0) \right|^2 - \left| \Psi_S(0) \right|^2 \right) \qquad \textbf{(A.VII.20)}$$

où ε_0 est la permittivité du vide, Z la charge nucléaire, Ψ(0) la fonction d'onde électronique au site nucléaire, $\left\langle r_e^2 \right\rangle$ et $\left\langle r_f^2 \right\rangle$ les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et fondamental. Par conséquent, DI dépend en particulier de la densité des électrons s au noyau de l'isotope absorbeur étudié et est ainsi sensible aux électrons de valence via leur recouvrement avec ces électrons s. Il fournit alors des

renseignements chimiques tels que **l'état d'oxydation, la coordinence et la covalence des ions fer au sein du matériau étudié.**

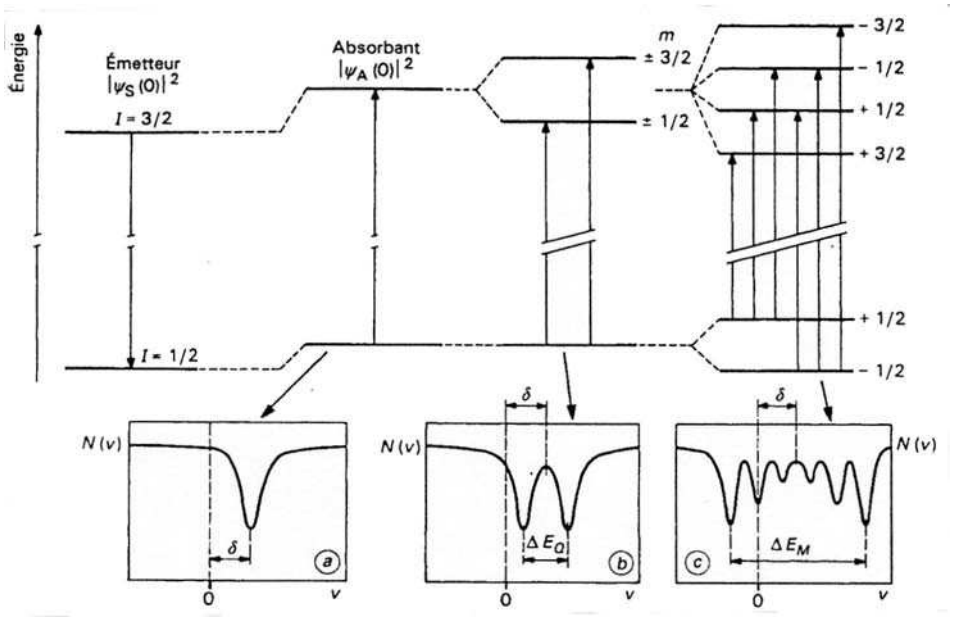


Figure A.VII.10 : Déplacement des niveaux d'énergie nucléaire sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre les états de spin 3/2 et 1/2. Effets sur le spectre Mössbauer de la partie isotrope de l'interaction quadripolaire électrique (a), de la partie anisotrope de l'interaction quadripolaire électrique, (b) et de l'interaction dipolaire magnétique (c) (δ=DI, ΔE_Q=SQ).

XI.1.2. Partie anisotrope de l'interaction quadripolaire électrique, Séparation quadripolaire

Seules les paramètres décrivant cette interaction en spectroscopie Mössbauer sont décrits dans ce paragraphe car la nature de cette interaction a déjà été explicitée pour la RMN. Dans le cas de ^{57}Fe, cette interaction lève partiellement la dégénérescence de l'état excité en 2 niveaux séparés ±1/2 et ±3/2 séparés de **SQ, appelée la séparation quadrupolaire** (Figure A.VII.10) dont l'expression est donnée par l'équation (A.VII.21), V_{zz} et η étant respectivement la composante principale et le paramètre d'assymétrie du tenseur de gradient de champ électrique vu par le noyau. **SQ renseigne donc sur la symétrie de l'environnement autour de l'isotope ^{57}Fe.**

$$SQ = \frac{eQV_{zz}}{2} \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \qquad \textbf{(A.VII.21)}$$

XI.1.3. L'interaction dipolaire magnétique

Cette interaction résulte de l'induction magnétique crée au noyau par l'environnement électronique (effet Zeeman nucléaire) à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure. La somme de ces deux contributions est appelée champ magnétique effectif. Elle engendre la levée de la dégénérescence des niveaux fondamental et excité par effet Zeeman

(Figure A.VII.10). Cette interaction est de même nature que l'interaction de déplacement chimique en RMN.

XI.2. Dispositif expérimental

XI.2.1.1. Le montage expérimental

L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer dans l'absorbant requiert de modifier l'énergie E_γ des photons émis par l'émetteur. Cette variation d'énergie ΔE est induite par le déplacement de la source à une vitesse relative v par rapport à l'absorbant, en utilisant l'effet Doppler ($\Delta E = v/c.E_\gamma$). Un détecteur est placé à l'arrière de l'échantillon pour enregistrer la variation de transmission du flux de photons N en fonction de la vitesse v qui varie suivant un créneau triangulaire en fonction du temps. L'ouverture des canaux de l'analyseur multicanaux est asservie au balayage de la source. La source utilisée lors de notre étude est une matrice de rhodium (Rh) contenant l'isotope parent du ^{57}Fe, le ^{57}Co. Les mesures ont été effectuées par transmission à température ambiante sur des poudres ou sur des échantillons massifs d'épaisseur de 300 microns lorsque la teneur en ^{57}Fe est suffisante (0,5% massique en ^{57}Fe).

XI.2.1.2. La simulation des spectres Mössbauer

Les spectres expérimentaux sont décomposés en doublets élémentaires à l'aide d'un programme d'ajustement par la méthodes des moindres carrées en supposant un profil lorentzien de chaque raie.

XII. LE LOGICIEL CAESAR DE CALCUL DE STRUCTURE DE BANDE

Le logiciel CAESAR (acronyme de Crystal And Electronic Structure Analyzer) permet de déterminer la structure électronique d'un matériau cristallin [3]. Il utilise la méthode de liaison forte de Hückel étendue E.H.T.B. (Extended Hückel Tight-Binding) qui constitue un calcul semi-empirique reposant sur l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Il nécessite uniquement la description de la maille élémentaire du cristal, c'est à dire la nature de ses atomes ainsi que leurs positions.

XII.1. Ecriture des fonctions d'ondes électroniques du cristal

Les fonctions d'onde électroniques du cristal Ψ_i sont développées sur la base des orbitales atomiques χ_μ de la maille élémentaire du cristal. Par cette méthode, seules les orbitales atomiques de valence sont considérées. Elles sont décrites par des orbitales de type Slater définies par les équations (A.VII.22) et (A.VII.23) selon la nature des atomes, où n est

le nombre quantique principal, ζ l'exposant et $Y(\theta,\phi)$ l'harmonique sphérique. Les valeurs de ζ, ζ_1, ζ_2, c_1 et c_2 sont issues des bases de données utilisées par le logiciel.

$$\chi_\mu(r,\theta,\phi) = r^{n-1}\cdot\exp(-\zeta r)\cdot Y(\theta,\phi) \qquad \textbf{(A.VII.22)}$$

$$\chi_\mu(r,\theta,\phi) = r^{n-1}\cdot\left[c_1\exp(-\zeta_1 r)+c_2\exp(-\zeta_2 r)\right]\cdot Y(\theta,\phi) \qquad \textbf{(A.VII.23)}$$

Des orbitales de Bloch ϕ_μ sont alors définies à partir de chaque orbitale atomique χ_μ de la maille élémentaire pour décrire l'ensemble du cristal selon l'équation (A.VII.24).

$$\phi_\mu(k) = N^{-1/2}\sum_R \exp(ik.R)\cdot\chi_\mu(r-R) \qquad \textbf{(A.VII.24)}$$

Dans cette expression, R est un vecteur de l'espace direct définissant la position des atomes par rapport aux axes cristallographiques sur laquelle est centrée l'orbitale atomique χ_μ et $N^{-1/2}$ est un facteur assurant la normalisation de ces fonctions. La symétrie de translation du cristal est assurée via le terme exp(ik.R) où k est un vecteur exprimant une position générale du réseau réciproque.

Les orbitales du cristal Ψ_i sont alors développées comme combinaison linéaire des orbitales de Bloch ϕ_μ avec $C_{\mu i}$ leurs coefficients (équation (A.VII.25)).

$$\Psi_i(k) = \sum_\mu C_{\mu i}(k)\cdot\phi_\mu(k) \qquad \textbf{(A.VII.25)}$$

XII.2. Les équations séculaires

Pour obtenir la structure de bande du matériau, il suffit alors de calculer les coefficients $C_{\mu i}$ pour chaque orbitale Ψ_i et l'énergie E_i associée. Cette dernière, valeur propre de l'hamiltonien H décrivant le système, s'exprime selon l'équation de Schrödinger (A.VII.26).

$$E_i(k) = \frac{\langle\Psi_i(k)|H|\Psi_i(k)\rangle}{\langle\Psi_i(k)|\Psi_i(k)\rangle} \qquad \textbf{(A.VII.26)}$$

Sa détermination résulte du principe variationnel qui stipule que l'état stable du système est un extremum de l'énergie E, appliqué à la fonction d'essai $\Psi(k) = \sum_\mu C_\mu(k)\cdot\phi_\mu(k)$ dont les paramètres variationnels sont les coefficients des orbitales de Bloch. Il conduit alors à un système de m équations séculaires (m étant le nombre d'orbitales atomiques dans la maille élémentaire) dont la $m^{ième}$ ligne s'écrit selon l'équation (A.VII.27) où $H_{m\mu}$ représente l'élément de matrice de l'hamiltonien entre deux orbitales de Bloch m et μ (équation (A.VII.28)) et $S_{m\mu}$ le recouvrement de ces orbitales (équation (A.VII.29)).

$$\sum_{\mu=1}^{m} C_{\mu}\left(H_{m\mu} - ES_{m\mu}\right) = 0 \qquad \textbf{(A.VII.27)}$$

$$H_{m\mu}(k) = \left\langle \phi_m(k) \middle| H \middle| \phi_\mu(k) \right\rangle = \left\langle \chi_m(r) \middle| H \middle| \chi_\mu(r) \right\rangle + \sum_{R \neq 0} \left\{ \exp(-ik.R) \cdot \left\langle \chi_m(r-R) \middle| H \middle| \chi_\mu(r) \right\rangle + \exp(ik.R) \cdot \left\langle \chi_m(r) \middle| H \middle| \chi_\mu(r-R) \right\rangle \right\}$$

(A.VII.28)

$$S_{m\mu}(k) = \left\langle \phi_m(k) \middle| \phi_\mu(k) \right\rangle = \left\langle \chi_m(r) \middle| \chi_\mu(r) \right\rangle + \sum_{R \neq 0} \left\{ \exp(-ik.R) \cdot \left\langle \chi_m(r-R) \middle| \chi_\mu(r) \right\rangle + \exp(ik.R) \cdot \left\langle \chi_m(r) \middle| \chi_\mu(r-R) \right\rangle \right\}$$

(A.VII.29)

Ce système de m équations n'admet de solution non triviale pour les inconnues C_μ que si le déterminant des coefficients est nul, c'est à dire si $\det|H - ES| = 0$. Sa résolution conduit à une équation du m^{ième} degré en E dont les racines sont les énergies E_i associées à chaque orbitale Ψ_i. En reportant chaque valeur E_i dans les m équations séculaires, les coefficients $C_{\mu i}$ sont alors déterminés.

XII.3. La paramétrisation de l'hamiltonien

Avant de pourvoir appliquer ce principe variationnel, les éléments de matrice $H_{m\mu}$ et $S_{m\mu}$ doivent être définis. Par cette méthode E.H.T.B., la matrice est construite de façon empirique. En effet, les éléments diagonaux $H_{\mu\mu}$ (résultant des orbitales atomiques χ_μ centrées sur le même atome) sont décrits approximativement par les potentiels d'ionisation des états de valence (-VSIP, acronyme de Valence State Ionisation Potential), le plus souvent considérés égaux aux énergies des orbitales de valence. Les termes non-diagonaux $H_{\mu\nu}$ sont déterminés d'après la formule de Wolfsberg-Helmholz (équation (A.VII.30)) où K est une constante égale à 1,75.

$$H_{\mu\nu} = \frac{K \cdot S_{\mu\nu}(H_{\mu\mu} + H_{\mu\nu})}{2} \qquad \textbf{(A.VII.30)}$$

Les termes non-diagonaux $H_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ sont considérés nuls si les orbitales μ et ν sont centrées sur des atomes situés au-delà d'un certaine distance de troncature que l'utilisateur définit comme paramètre d'entrée. Elle est généralement prise autour de 20Å pour considérer plusieurs couches de premiers voisins (*d'où l'origine de Hückel étendue*).

Les valeurs de $H_{\mu\mu}$ et des différents paramètres pour décrire les orbitales atomiques χ_μ sont issues de bases de données utilisées par le système. Trois bases différentes sont disponibles :

- *La base CRMM*. Elle résulte de calculs effectués par la méthode Hartree-Fock pour déterminer les paramètres des orbitales atomiques de valence occupées [4, 5]. Pour les

orbitales inoccupées, les paramètres issus de la base ADF sont utilisés. Les termes $H_{\mu\mu}$ sont, par ailleurs, pris égaux aux énergies des orbitales.

- *La base ADF*. Elle fournit les paramètres utilisés dans le programme Amsterdam Density Functional [6]. Les valeurs de $H_{\mu\mu}$ sont aussi les énergies des orbitales extraites par cette méthode.
- *La base Collected* (appelée Coll par la suite). Elle est une compilation de paramètres orbitalaires atomiques utilisés ces dernières années pour les calculs EHTB.

Les valeurs des différents paramètres utilisés lors de nos calculs pour la détermination de la structure de bande des hollandites de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ et $BaAlFeTi_6O_{16}$ sont reportées dans le Tableau A.VII.3.

Tableau A.VII.3 : Comparaison des paramètres issus des différentes bases de données.

Atomes	Base	Orbitales	Paramètres
Ba	CRMM	6s	$H_{\mu\mu}$=-4,28 ; ζ_1=1,589; C_1=0,57822; ζ_2=0,952; C_2=0,5205
		6p	$H_{\mu\mu}$=-3,25; ζ_1=1,22; C_1=1
	ADF	6s	$H_{\mu\mu}$=-5,5 ; ζ_1=1,5; C_1=0,57794; ζ_2=0,9; C_2=0,5205
		6p	$H_{\mu\mu}$=-3,25 ; ζ_1=1,22; C_1=1
	Coll	6s	$H_{\mu\mu}$=-4,28 ; ζ_1=1,589; C_1=0,57822; ζ_2=0,952; C_2=0,5205
		6p	$H_{\mu\mu}$=-3,25 ; ζ_1=1,22; C_1=1
Al	CRMM	3s	$H_{\mu\mu}$=-10,7; ζ_1=1,372; C_1=1
		3p	$H_{\mu\mu}$=-5,71; ζ_1=1,355; C_1=1
	ADF	3s	$H_{\mu\mu}$=-11,6; ζ_1=1,7; C_1=1
		3p	$H_{\mu\mu}$=-5,75; ζ_1=1,7; C_1=1
	Coll	3s	$H_{\mu\mu}$=-12,3; ζ_1=1,167; C_1=1
		3p	$H_{\mu\mu}$=-6,5; ζ_1=1,167; C_1=1
Ti	CRMM	4s	$H_{\mu\mu}$=-5,93 ; ζ_1=1,619; C_1=0,50355 ; ζ_2=0,949; C_2=0,57189
		4p	$H_{\mu\mu}$=-4,11; ζ_1=1,2; C_1=1
		3d	$H_{\mu\mu}$=-11,7; ζ_1=4,67; C_1=0,36461; ζ_2=1,986; C_2=0,75563
	ADF	4s	$H_{\mu\mu}$=-7,52 ; ζ_1=1,65; C_1=0,50579; ζ_2=0,95; C_2=0,57445
		4p	$H_{\mu\mu}$=-4,11; ζ_1=1,2; C_1=1
		3d	$H_{\mu\mu}$=-9,74; ζ_1=4,95; C_1=0,35797; ζ_2=2,30; C_2=0,74185
	Col	4s	$H_{\mu\mu}$=-8,97; ζ_1=1,075; C_1=1
		4p	$H_{\mu\mu}$=-5,44; ζ_1=0,675; C_1=1
		3d	$H_{\mu\mu}$=-10,81; ζ_1=4,55; C_1=0,42061; ζ_2=1,4; C_2=0,78391
O	CRMM	2s	$H_{\mu\mu}$=-33,7; ζ_1=2,246; C_1=1
		2p	$H_{\mu\mu}$=-17,10; ζ_1=2,227; C_1=1
	ADF	2s	$H_{\mu\mu}$=-31,72; ζ_1=2,25; C_1=1
		2p	$H_{\mu\mu}$=-16,47; ζ_1=2,25; C_1=1
	Coll	2s	$H_{\mu\mu}$=-32,3; ζ_1=2,275; C_1=1
		2p	$H_{\mu\mu}$=-14,8; ζ_1=2,275; C_1=1
Fe	CRMM	4s	$H_{\mu\mu}$=-6,84; ζ_1=1,925; C_1=0,5016; ζ_2=1,077; C_2=0,6071
		4p	$H_{\mu\mu}$=-4,3; ζ_1=1,39; C_1=1
		3d	$H_{\mu\mu}$=-16,8; ζ_1=6,068; C_1=0,4038; ζ_2=2,618; C_2=0,7198
	ADF	4s	$H_{\mu\mu}$=-8,92; ζ_1=1,85; C_1=0,49028; ζ_2=1,05; C_2=0,5934
		4p	$H_{\mu\mu}$=-4,3; ζ_1=1,39; C_1=1
		3d	$H_{\mu\mu}$=-14,24; ζ_1=6,40; C_1=0,39511; ζ_2=3,05; C_2=0,70431

XII.4. Analyse d'une structure de bande: quelques définitions

Pour discuter de la structure électronique d'un cristal, il est nécessaire d'utiliser les concepts de la densité totale d'états (DOS), des densités d'états projetés (PDOS) correspondant aux populations atomiques, des densités des populations de recouvrement (DOP) pour déterminer le caractère liant ou anti-liant des liaisons dans le solide et de la dispersion en énergie des états. Cette analyse est basée sur l'approche de Mülliken.

Le calcul d'une structure de bande s'effectue pour un certain nombre L de valeurs de k du réseau réciproque défini par l'utilisateur. Comme les fonctions d'onde Ψ(k) sont périodiques selon les 3 directions (via le terme exp(ik.R de l'équation (A.VII.24)) assurant la symétrie de translation du réseau), il suffit de les calculer pour les points k compris entre ($-\frac{\pi}{a}$,$-\frac{\pi}{b}$,$-\frac{\pi}{c}$) et ($\frac{\pi}{a}$,$\frac{\pi}{b}$,$\frac{\pi}{c}$), qui constituent la zone de Brillouin. De plus, étant donné que E(k)=E(-k), le domaine d'étude peut alors se réduire entre (0,0,0) et ($\frac{\pi}{a}$,$\frac{\pi}{b}$,$\frac{\pi}{c}$) correspondant à (0,5; 0,5; 0,5) dans la nomenclature du logiciel, dans lequel les points k sont distribués. Pour représenter la dispersion en énergie de la structure de bande (représentant l'énergie des fonctions d'onde en fonction de k), des directions particulières de la zone de Brillouin sont choisies. Nous avons alors choisi les points Γ (0;0;0), X(0,5; 0;0), M(0,5; 0,5;0) et R (0,5; 0,5; 0,5).

La densité d'états (DOS) correspond au nombre d'états d'énergie situés entre e et e+de, et constitue alors la probabilité du niveau d'énergie e. Chaque orbitale du cristal est représentée lors de ce calcul par une fonction gaussienne g_i centrée sur son énergie e_i définie par l'équation (A.VII.31) où p_i est la probabilité de récurrence (+1 si non dégénéré) et δ un paramètre de lissage.

$$g_i(e) = \frac{1}{\sqrt{\pi\delta}} \cdot p_i \cdot \exp\left[-\left(\frac{e - e_i}{\delta} \right)^2 \right] \qquad \textbf{(A.VII.31)}$$

La densité d'états n(e) résulte donc de toutes les contributions de ces fonctions gaussiennes à l'énergie e et est alors définie par l'équation (A.VII.32) où le facteur 2 est introduit car chaque niveau peut être occupé par 2 électrons. En d'autres termes, les états de haut spin ne sont pas considérés.

$$n(e) = \sum_{i=1}^{m \times L} 2 g_i(e) \qquad \textbf{(A.VII.32)}$$

La projection de la densité d'états sur un atome A (PDOS) est définie par l'expression (A.VII.33) comme la somme sur toutes les orbitales atomiques appartenant à A de $q_\mu(e)$ représentant la population totale de l'orbitale χ_μ à l'énergie e. $q_\mu(e)$ résulte de la population

totale $q_\mu(e_i)$ de l'orbitale χ_μ au niveau d'énergie e_i pondérée de la contribution de ce niveau à l'énergie e ($g_i(e)$), comme l'indique l'équation (A.VII.34).

$$Q_A(e) = \sum_{\chi_\mu \in A} q_\mu(e) \qquad \textbf{(A.VII.33)}$$

$$q_\mu(e) = \sum_i g_i(e) \cdot q_\mu(e_i) = \sum_i g_i(e) \cdot \left(p_{\mu\mu}(e_i) + 0{,}5 \cdot \sum_{\nu \neq \mu} p_{\mu\nu}(e_i) \right) \qquad \textbf{(A.VII.34)}$$

Avec :

$$p_{\mu\mu}(e_i) = n_i \cdot C_{\mu i}^2 \qquad \textbf{(A.VII.35)}$$

$$p_{\mu\nu}(e_i) = 2n_i \cdot C_{\mu i} C_{\nu i} S_{\mu\nu} \qquad \textbf{(A.VII.36)}$$

où n_i est le nombre d'électrons occupant l'orbitale Ψ_i.

La densité des populations de recouvrement (DOP) entre 2 atomes A et B au niveau d'énergie e est donnée par l'équation (A.VII.37), où $p_{\mu\nu}(e)$ représente le DOP entre les orbitales χ_μ et χ_ν (A.VII.38), χ_μ appartenant à l'atome A et χ_ν à l'atome B. $p_{\mu\nu}(e)$ est déterminé de manière similaire à $q_\mu(e)$.

$$p_{AB}(e) = \sum_{\chi_\mu \in A} \sum_{\chi_\nu \in B} p_{\mu\nu}(e) \qquad \textbf{(A.VII.37)}$$

$$p_{\mu\nu}(e) = \sum_i g_i(e) \cdot p_{\mu\nu}(e_i) \qquad \textbf{(A.VII.38)}$$

[1] P. Colomban, *L'actualité chimique*, 12 (2003).

[2] T. Charpentier, *Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadripolaires dans les solides*, Thèse de l'Université Paris XI Orsay (1998).

[3] Caesar, *http://www.PrimeC.com*.

[4] E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974).

[5] A. D. McLean, R. S. McLean, *Atomic data and nuclear data tables* **26**, 197 (1981).

[6] *ADF release 1.1.3*, Department of Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, .

Résumé

Des recherches sont actuellement menées, en France, pour traiter spécifiquement les déchets nucléaires de haute activité à vie longue, en particulier le césium. Le confinement du césium dans des matrices hautement durables constitue l'option privilégiée. La hollandite est une matrice de choix en raison de sa bonne capacité d'accueil du césium et de son excellente durabilité chimique. Lors de cette étude, diverses compositions de céramiques hollandite $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Al^{3+},Cr^{3+},Ga^{3+},Fe^{3+},Mg^{2+},Sc^{3+}$), élaborées par voie oxyde, ont été caractérisées en terme de structure, microstructure et de propriétés physico-chimiques. Les Fe-hollandites (C=Fe) semblent les plus prometteuses. La stabilité de ces céramiques sous irradiation électronique externe, simulant les irradiations βγ du césium radioactif, a aussi été évaluée, au niveau macroscopique et atomique. La création des défauts ponctuels et leur stabilité thermique ont notamment été suivies par résonance paramagnétique électronique.

Mots clés:
déchets nucléaires, césium, matrice de confinement, céramique, irradiation électronique, défauts ponctuels, résonance paramagnétique électronique.

Abstract

Research on treating specifically the long-lived and high level nuclear wastes, notably cesium, is currently carried out in France. Cesium immobilization in host matrices of high chemical durability constitutes the favoured option. Hollandite matrix is a good candidate because of its high cesium incorporation ability and its excellent chemical stability. During this study, different compositions of hollandite ceramics $Ba_xCs_yC_zTi_{8-z}O_{16}$ ($C=Al^{3+}$, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sc^{3+}), synthesized by oxide route, were characterized in terms of structure, microstructure and physical and chemical properties. Iron ions seems to be the most suitable of the studied C cations to get high-performance hollandites. The stability of these ceramics under external electron irradiation, simulating the β particles emitted by radioactive cesium, were also estimated, at the macroscopic and atomic scale. The point defects creation and their thermal stability were followed by electron paramagnetic resonance.

Keywords:
nuclear wastes, cesium, wasteforms, ceramic, electron irradiation, point defects, electron paramagnetic resonance.