

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du grade de:

Docteur de l'Université

Spécialité: Sciences des Matériaux

par

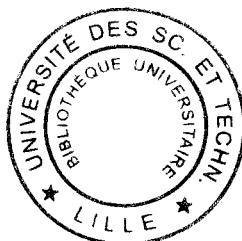
Philippe CARREZ

Evolution des silicates interstellaires et circumstellaires : le rôle des irradiations.

Soutenu le 27 septembre 2002

Membres du jury:

M. J. Grimblot
M. F. Guyot
M. M. Toulemonde
M. L. d'Hendecourt
M. T. Montmerle
M. P. Cordier
M. H. Leroux



Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de (CNRS ESA-8008) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Hugues Leroux pour m'avoir accompagné durant ces trois années. Cela a été un réel plaisir que de travailler à ses côtés. Il m'a permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions matérielles et intellectuelles.

Je remercie également Monsieur Patrick Cordier pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'être mon directeur de thèse. Je garde le souvenir des nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues. Je le remercie aussi pour le regard critique et constructif qu'il a apporté tout au long de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Guyot et Toulemonde pour avoir accepté d'examiner ce mémoire. Je remercie chaleureusement Messieurs d'Hendecourt, Grimblot et Montmerle pour avoir accepté de faire partie du jury.

Durant ma thèse, j'ai rencontré de nombreux chercheurs qui ont toujours été disponibles et prêts à s'investir dans les divers projets attenants à ce travail. Il m'est impossible d'oublier l'équipe d'astrochimie expérimentale de l'IAS. En particulier Karine Demyk et Louis d'Hendecourt, sans qui une énorme partie de ce travail n'aurait pas vu le jour. Karine, merci aussi pour les heures passées à irradier des échantillons. Merci également à Janet, Eric, Pierre-Yvan pour m'avoir toujours accueilli lors de journées passées à l'IAS. Anthony, merci pour m'avoir aidé à comprendre ne serait-ce qu'une infime partie de l'histoire du milieu interstellaire.

A proximité de l'IAS, je remercie Nicolas Chauvin et les nombreuses personnes du CSNSM qui ont activement participé à l'irradiation des échantillons.

En parlant d'irradiation, je remercie bien sûr Léon Gengembre et Jean Grimblot du laboratoire de Catalyse de Lille pour les heures passées devant l'XPS à analyser et irradier des échantillons.

Je ne vais pas oublier de remercier Laurence Lemelle pour la préparation des échantillons pré-orientés, François Guyot pour les nombreuses discussions que nous avons eues, Thierry Montmerle pour ces éclaircissements sur les environnements circumstellaires et Claude Perron, c'est réellement fantastique de l'écouter parler des météorites. Je remercie les chercheurs du « P5 » avec qui nous avons travaillé à des expériences intéressantes que malheureusement je ne développe pas dans cette thèse : merci à Stéphane Bailleux et Marc Douay. Mais j'ai aussi rencontré tellement d'autres personnes intéressantes durant ces trois années que je risque d'en oublier... tout simplement, je les remercie toutes sans exception.

Plus proche de moi, il y a les membres du laboratoire : Franck, Yann, Vincent, Damien, Jean-François, Maria et tous les autres. Ils ont toujours su créer une ambiance amicale, chaleureuse et conviviale. Je remercie les thésards et les étudiants passés ou présents du laboratoire et je leurs souhaite bonne chance pour la suite. Je ne manque pas de passer un grand merci à Elina et Julien.

Je remercie enfin mes parents, ma famille et surtout Betty pour m'avoir accompagné dans les bons moments mais pour m'avoir surtout aidé et supporté dans les moments difficiles.

<i>Introduction</i>	5
<i>Chapitre I : Cycle de la poussière silicatée : problématiques et interrogations</i>	9
1 Cycle de la poussière	11
1.1 Formation autour des étoiles évoluées	11
1.2 Séjour dans le milieu interstellaire	14
1.3 Nébuleuse stellaire et formation d'étoile	19
2 Problématiques	20
2.1 Amorphisation des silicates dans le MIS	21
2.2 Cristallisation dans les enveloppes circumstellaires	23
3 Interrogations	26
 <i>Chapitre II : Interaction particule-matière</i>	 27
1 Résultat de l'interaction particule-matière : l'irradiation	29
1.1 Définition du pouvoir d'arrêt	29
1.2 Détermination du pouvoir d'arrêt	30
1.2.1 Irradiation ionique	30
1.2.2 Irradiation électronique	31
2 Interaction des électrons avec la matière	32
2.1 Cas des collisions nucléaires	32
2.2 Cas des collisions électroniques	34
3 Interaction des ions avec la matière	37
3.1 Cas des collisions nucléaires	37
3.2 Cas des collisions électroniques	39
4 Endommagement sous irradiation	40
4.1 Créations de défauts sous irradiation	41
4.1.1 Rappels sur les défauts ponctuels	41
4.1.2 Défauts créés par collisions nucléaires	41
4.1.3 Défauts créés par ionisation	44
4.2 Diffusion sous irradiation	46
4.3 Transformation de phase sous irradiation	47
4.3.1 Amorphisation	47
4.3.2 Cristallisation	48
 <i>Chapitre III : Techniques expérimentales</i>	 49
1 Méthodologie expérimentale	51
1.1 Echantillons	51
1.1.1 Nature des silicates analogues sélectionnés	51
1.1.2 Géométrie des échantillons pour les irradiations	52
1.2 Spécificité des irradiations	54
1.3 Objectifs des observations	55
2 Irradiation des lames minces	55
2.1 Irradiation électronique	55
2.1.1 Descriptif des expériences d'irradiation électronique	55
2.1.2 Mesure du flux électronique	56
2.2 Irradiations ioniques	57

3	Microscopie Electronique en Transmission Analytique (META)	58
3.1	Diffraction et imagerie électronique	58
3.1.1	Diffraction électronique	58
3.1.2	Imagerie conventionnelle	62
3.2	La microanalyse EDS	63
3.2.1	L'émission de photons X	63
3.2.2	Instrumentation	64
3.2.3	Le traitement des spectres : l'analyse quantitative	66
3.2.4	La chrono-spectroscopie EDS	70
4	La spectroscopie des photoélectrons, l'analyse XPS	71
4.1	Principe de base	71
4.2	Instrumentation	72
4.3	Analyse chimique des surfaces	73
Chapitre IV :		
<i>Evolution microstructurale et chimique des silicates sous irradiation ionique</i>		75
1	Conditions expérimentales	77
1.1	Irradiations avec des ions He ⁺	78
1.2	Caractérisation des échantillons irradiés	79
2	Etude des échantillons irradiés	79
2.1	Evolution microstructurale de l'olivine	80
2.2	Evolution chimique de l'olivine	85
2.2.1	Profil de composition	85
2.2.2	Evolution des profils chimiques en fonction de la fluence	88
2.2.3	Evolution des profils chimiques en fonction de l'énergie	89
2.3	Caractérisation par XPS de l'olivine irradiée	90
2.4	Evolution du pyroxène sous irradiation	92
2.4.1	Evolution microstructurale	92
2.4.2	Evolution chimique	93
3	Discussion	94
3.1	Evolution structurale : une transition cristal-amorphe	94
3.2	Formation de bulles d'hélium	99
3.3	Simulations des profils de composition	102
3.3.1	Déplacements atomiques	102
3.3.2	Taux de pulvérisation calculés	103
3.3.3	Simulation des profils de composition à 4 keV	105
3.3.4	Simulations des profils de composition pour 10 et 50 keV	107
3.4	Réduction du Fer	109
Chapitre V		
<i>Evolution microstructurale et chimique des silicates sous irradiation électronique</i>		111
1	Rappel des conditions expérimentales	113
2	Comportement de l'olivine sous irradiation électronique	114
2.1	Observations	115
2.1.1	Evolution microstructurale	115
2.1.2	Evolution chimique	118
2.2	Discussion	126
2.2.1	Création de défauts dans l'olivine	126
2.2.2	Désorption différentielle et diffusion sous irradiation	129
2.2.3	Séparation de phase	134
2.2.4	Réduction sous irradiation	135
2.2.5	Lois cinétiques	137

3	Comportement des verres sous irradiation électronique	141
3.1	Evolution de la microstructure	141
3.1.1	Texture et croissance de domaines biphasés	143
3.1.2	Cristallisation	144
3.1.3	Cas de l'échantillon pré-irradié	145
3.2	Discussion	148
3.2.1	Radiolyse du verre MgSiO ₃	148
3.2.2	Transformation spinodale et cristallisation	150
3.2.3	Influence de la pré-irradiation He ⁺	153
	Chapitre VI : Implications astrophysiques	155
1	Evolution des silicates interstellaires	157
1.1	Amorphisation	157
1.2	Evolutions chimiques	158
1.2.1	Modifications chimiques des olivines	158
1.2.2	Enrichissement élémentaire du gaz par rapport à la poussière	160
1.2.3	Phénomènes de réduction	160
1.3	Formation de bulles d'hélium	161
2	Evolution des silicates circumstellaires	162
2.1	Irradiation dans les environnements circumstellaires	162
2.2	Cristallisation sous irradiation ionisante	163
2.3	Influence du séjour dans le MIS sur l'évolution des poussières	165
2.4	Evolution de composition sous irradiation ionisante	166
	Conclusion et perspectives	171
	Références bibliographiques	177

INTRODUCTION

Le soleil s'est allumé au cœur d'une nébuleuse, il y a maintenant un peu plus de 4,55 milliards d'années. La matière qui gravitait autour de la jeune étoile s'est concentrée sur un disque et s'est progressivement accrétée pour donner naissance à des objets de plus en plus gros. Initialement de fines poussières, ces objets sont devenus pour certains les planètes de notre système solaire actuel. Même si les processus de formation des étoiles et des planètes sont complexes, on sait qu'un immense nuage de gaz et de poussières est à l'origine de la naissance du soleil. Cette poussière, quoique minoritaire par rapport au gaz, joue un rôle fondamental dans les évolutions des différents objets astrophysiques.

La poussière est synthétisée autour des étoiles évoluées. Elle est ensuite injectée dans le milieu interstellaire où elle transite durant quelques centaines de millions d'années avant d'être incorporée dans de nouvelles étoiles. Elle va alors participer, dans certains cas, à la formation de futures planètes. Les minéraux silicatés sont des constituants essentiels de la poussière. Ces dernières années, d'énormes progrès ont été réalisés dans l'étude des poussières silicatées. Le lancement du satellite européen ISO (pour Infrared Space Observatory) a permis une réelle révolution dans la connaissance de ces poussières avec la découverte d'une grande variété de structure et de composition des silicates. Selon les régions du ciel observées, dans le milieu interstellaire, autour des étoiles jeunes ou âgées, nous observons les poussières à différents stades d'évolution. Les poussières ne présentent pas les mêmes caractéristiques structurales et/ou chimiques dans tous les environnements. Durant leur cycle de vie, elles voient donc leurs caractéristiques évoluer. La compréhension des phénomènes qui gouvernent les évolutions structurales et chimiques des silicates dans les environnements astrophysiques est devenue un des enjeux majeurs en astrophysique.

Les poussières silicatées sont souvent présentes dans des milieux froids (température de quelques K) dans lesquels peu d'évolutions sont à attendre par des processus thermiquement activés. De petites tailles, elles sont néanmoins fortement exposées aux rayonnements et aux flux de particules qui balayent constamment le milieu interstellaire. Ainsi, les phénomènes d'irradiation, encore peu étudiés, pourraient être à

l'origine des évolutions observées dans la poussière silicatée. Jusqu'à présent, la plupart des travaux sur l'irradiation étaient consacrés aux effets du vent solaire, sur les poussières interplanétaires ou sur les régolites lunaires (Bibring et al., 1982 ; Borg et al., 1982 ; Bradley, 1994 ; Keller et McKay, 1997). Ils montrent que dans certains cas l'irradiation peut conduire à des modifications dans les silicates.

Cette thèse est consacrée à l'évolution des poussières silicatées sous irradiation. Elle a pour objectifs de quantifier à la fois les évolutions structurales et les modifications chimiques induites dans les silicates par des irradiations susceptibles d'avoir lieu dans le milieu interstellaire et dans les nébuleuses protostellaires.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente en s'appuyant sur les récents résultats de spectroscopie infrarouge le cycle de la poussière silicatée. Ce chapitre introductif fait émerger les deux questions fondamentales de ce mémoire : **comment expliquer l'amorphisation des silicates dans le milieu interstellaire et quelle est l'influence du rayonnement des étoiles jeunes sur l'évolution des poussières circumstellaires ?** Pour répondre à ces interrogations, la connaissance des interactions particule-matière est nécessaire. Cet aspect est développé dans le deuxième chapitre. Le chapitre III présente la méthodologie expérimentale que nous avons développée et les techniques de caractérisation microstructurale et chimique que nous avons utilisées. Les expériences d'irradiation ionique visent à mieux comprendre l'évolution des poussières durant leur transit dans le milieu interstellaire. Elles font l'objet du chapitre IV. Représentatif des phénomènes liés aux environnements circumstellaires, le comportement des silicates sous irradiation électronique est présenté dans le chapitre V. Ces deux chapitres présentent les résultats et discutent des mécanismes élémentaires responsables des modifications de structure et de chimie. Le chapitre VI est consacré à la confrontation de nos résultats avec les récentes données du satellite ISO. Nous y présentons nos interprétations pour expliquer les modifications structurales et chimiques des silicates au cours du cycle de vie de la poussière. Enfin, une conclusion vient clore ce mémoire. Nous proposons aussi quelques-unes des perspectives ouvertes par ce travail.

CHAPITRE I

Cycle de la poussière silicatée : problématiques et interrogations

Les spectres infrarouge du satellite ISO (Infrared Space Observatory, Kessler et al., 1996) ont considérablement amélioré notre connaissance de la structure et de la composition chimique des silicates interstellaires, circumstellaires et cométaires. Il apparaît que la structure et la composition de la poussière silicatée évoluent au cours du cycle de vie des poussières. Ces nouvelles données vont permettre de mieux appréhender le cycle de la matière finement divisée, depuis sa formation dans les étoiles évoluées, durant son transit dans le milieu interstellaire, jusqu'à son incorporation dans les disques proto-planétaires des étoiles jeunes. Dans ce chapitre nous décrivons tout d'abord les grandes étapes du cycle des poussières. Dans la deuxième partie du chapitre nous présentons les problématiques associées à ce travail.

1 Cycle de la poussière

Les poussières silicatées sont formées autour des étoiles en fin de vie. Portées par la pression du rayonnements et les vents stellaires, elles sont alors injectées dans le milieu interstellaire (MIS). Elles transitent ensuite au cœur de nuages composés essentiellement de gaz, les nuages moléculaires. Il arrive que les nuages se contractent et que, par effondrement gravitationnel, une nouvelle étoile ou même quelques étoiles naissent en incorporant une grande quantité de gaz et de poussières. Le « résidu » de cette formation stellaire est bien sûr la formation de disques proto-planétaires donnant ensuite assez brutalement la naissance des planètes. Encore aujourd'hui, la poussière interplanétaire (idp pour interstellar dust particule) témoigne de ce recyclage incessant de la matière et nous apporte de précieuses informations sur la connaissance de ce cycle de vie très complexe.

1.1 Formation autour des étoiles évoluées

Les étoiles évoluées voient leur température centrale augmenter considérablement au point de dilater les couches périphériques du gaz qui les entourent. Les couches

externes de l'étoile finissent par se détacher et par s'éloigner du cœur de l'étoile qui s'effondre sur lui même. L'étoile et son environnement proche se transforment en une gigantesque nébuleuse appelée nébuleuse planétaire. Même si d'autres étoiles peuvent synthétiser de la poussière (par exemple, les supernovae), on suppose que la matière silicatée est produite principalement à partir des étoiles riches en oxygène, de loin les plus abondantes. Ces étoiles, avec initialement une masse comparable à celle de notre Soleil, sont dans un stade d'évolution avancé. Les étoiles géantes de type M ou OH/IR sont des exemples de ce stade d'évolution (Jones et al., 1997). Dans ces nébuleuses en expansion, le gaz se refroidit rapidement. Le refroidissement du gaz permet la nucléation de grains de matière par condensation. Des modèles de condensation depuis une phase gazeuse décrivent la séquence de formation des poussières à l'équilibre thermodynamique (Grossman et Larimer, 1974 ; Ebel et Grossman, 2000). Les premiers grains à se former, par condensation directe d'un gaz de composition solaire sont les éléments les plus réfractaires. Il s'agit d'oxydes d'aluminium ou de titane. Puis la condensation du gaz forme des silicates. L'olivine et les pyroxènes apparaissent pour des températures de 1500 à 1000 K, vraisemblablement à partir des germes de Al_2O_3 ou de TiO_2 . La séquence de condensation se poursuit avec l'apparition de feldspaths puis de sulfures. Enfin on trouve les phases hydratées qui précèdent la formation des glaces. Dans des conditions strictement d'équilibre thermodynamique, les espèces qui se forment sont cristallines. Si les conditions de pression et température s'écartent de l'équilibre thermodynamique dans les régions de condensation, la séquence précédente n'aboutit pas forcément à la formation de cristaux mais peut conduire à la formation d'espèces amorphes. Les grains, poussés par la pression de radiation et les vents stellaires, s'éloignent vers la périphérie de la nébuleuse. Le gaz continue de se condenser sur ces germes pour former des grains plus gros (Gail et Sedlmayr, 1986). Subissant des contraintes internes de plus en plus fortes, la géante rouge finit par expulser dans le milieu interstellaire la plus grande partie de sa masse. La poussière nouvellement formée représente donc l'essentiel des éléments lourds synthétisés dans l'étoile.

Les observations en spectroscopie infrarouge du satellite européen de l'ESA ISO montrent que des silicates sont effectivement présents autour des étoiles évoluées. Avant

le lancement de spectromètres embarqués comme ISO, les poussières silicatées étaient identifiées uniquement par deux bandes à 9,7 et 18 microns, qui correspondent respectivement aux modes d'élongation et de flexion des liaisons Si-O dans les silicates. La largeur des pics et l'absence de structure fine suggéraient une structure amorphe (e.g. Sloan et Price, 1995 ; Van der Hucht et al. 1996). Avec l'utilisation du satellite ISO (Kessler et al., 1996 ; Lequeux, 2000), la détection des signatures cristallines a été rendue possible. Les spectres ISO des étoiles évoluées (figure I-1) montrent la superposition de pics caractéristiques des silicates cristallins aux bandes larges de l'amorphe (Waters et al., 1996 ; Voors et al., 1999 ; Jäger et al., 1998 ; Demyk et al., 2000 ; Molster et al., 2002). Actuellement, on peut estimer que 50% des silicates présents autour des étoiles évoluées sont cristallins. La formation de silicates cristallins dans les nébuleuses planétaires est prévu par les théories de condensation du gaz (Gail et Sedlmayr, 1986 et 1999). Mais la présence simultanée de matière amorphe et cristalline est difficile à expliquer. Selon le stade d'évolution de l'étoile et donc de sa masse, les conditions cinétiques de production de poussière pourraient s'écarter des conditions thermodynamiques de fabrication de grains cristallins. Le taux de cristallinité est donc un critère dépendant des conditions physiques et cinétiques de la perte de masse de l'étoile et pourrait alors être relié au stade d'évolution de l'étoile (Cami et al., 1998 ; Sogawa et Kozasa, 1999).

Au vue des spectres IR, les silicates des nébuleuses planétaires autour des étoiles en fin de vie sont des enstatites $MgSiO_3$ ou des forstérites Mg_2SiO_4 qui ne contiennent pas de fer. Si la composition des grains doit refléter l'abondance cosmique, on suppose alors que le fer se trouve sous forme métallique ou contenu dans les silicates amorphes (Molster et al., 1999a ; Demyk, 2000). Si on trouve à la fois des enstatites et des forstérites, il semble toutefois que la quantité de grains de forstérite soit plus importante (Dorschner et al., 1988 ; Demyk, 2000).

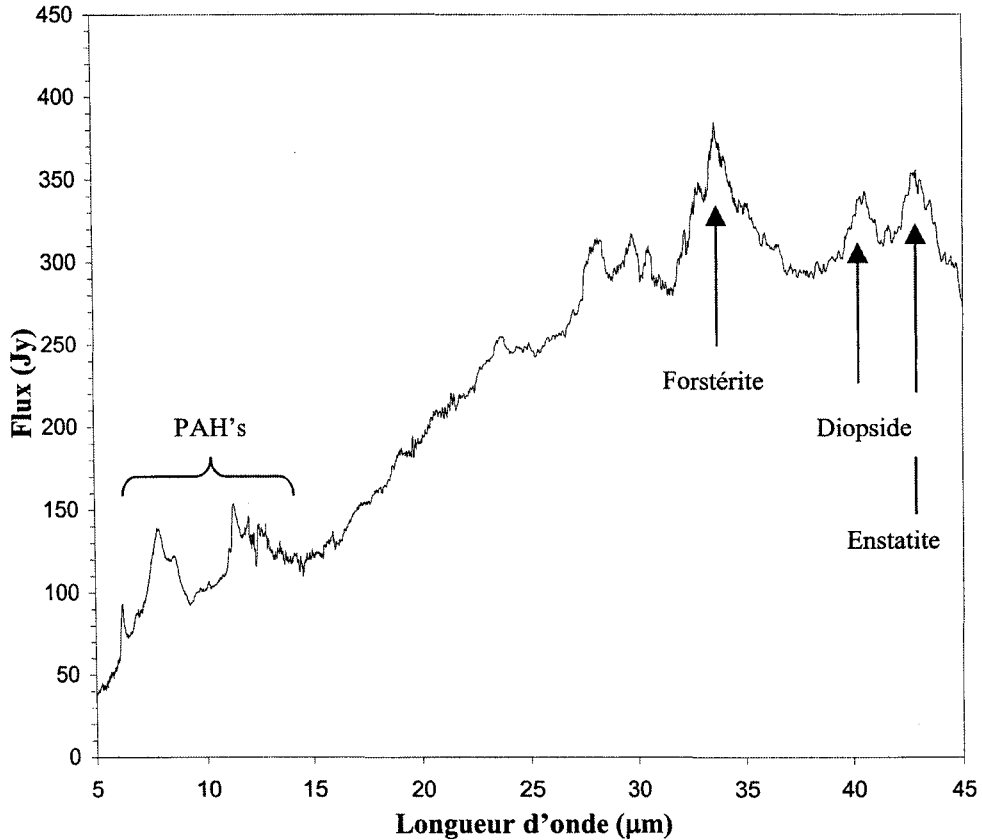


Figure I-1 : Spectre ISO-SWS d'une nébuleuse planétaire, CPD-568032 (IRAS 17047-5650). La comparaison de ce spectre avec des modèles permet l'identification des bandes d'émission à des silicates cristallins : forstérite Mg_2SiO_4 , enstatite $MgSiO_3$ et diopside $CaMgSi_2O_6$ (d'après Demyk, 2000). Le terme « PAH's », à courte longueur d'onde, correspond à l'émission de molécules polyaromatiques carbonées.

1.2 Séjour dans le milieu interstellaire

Issues des hautes atmosphères des étoiles évoluées, la poussière silicatée est présente, mélangée à du gaz, au sein d'immenses nuages interstellaires. Le gaz est presque exclusivement constitué d'hydrogène et d'hélium. La densité et la température des nuages sont très faibles ($n_H = 1 \text{ at./cm}^3$, $T \approx 100 \text{ K}$). L'état d'ionisation de l'hydrogène permet de faire une distinction entre les différents types de nuages constituant le milieu interstellaire (Whittet, 1992). Alors que la très grande majorité du volume du MIS est occupé par du gaz ionisé et de faible densité, l'essentiel de la masse

du MIS réside au sein de nuages « atomiques » (appelés nuages HI dans lesquels l'hydrogène est à l'état atomique) et au sein de nuages « moléculaires » (où l'hydrogène, H_2 , devient moléculaire. On y trouve également une centaine d'autres molécules comme CO). Au cours de son évolution, la poussière va transiter dans les différents constituants du MIS.

Les poussières dans le Milieu Interstellaire sont de petite taille (de l'ordre d'une centaine de nanomètre de rayon) avec une distribution en taille étalée (Mathis et al., 1977). On trouve des grains de quelques nanomètres de rayon jusqu'à des grains plus gros de quelques centaines de nanomètres. La distribution en taille est décalée vers les petites poussières (Witt, 2000). Les poussières sont souvent représentées comme de petits agrégats de plus petits grains. Il s'agit d'un matériau composite et hétérogène qui contient de nombreuses inclusions (par exemple, FeO ou $MgAl_2O_4$) en plus des grains de silicates. Au cœur d'une poussière, on trouve donc les silicates enrobés par un manteau, un « ciment » de matière carbonée (figure I-2). Dans les nuages moléculaires, elles sont en plus entourées d'un manteau de glace, constitué d'un mélange de molécules de type Van der Waals telle que H_2O , CO, CH_4 ou encore NH_3 .

Les poussières interagissent entre elles par collisions successives qui conduisent selon les vitesses de collision soit à une agglomération soit à une fragmentation. Avec des séjours plus ou moins longs selon les phases ou le type de nuage, on peut estimer que les grains ont une durée de vie moyenne de 10^8 ans dans le milieu interstellaire (Jones et al., 1996).

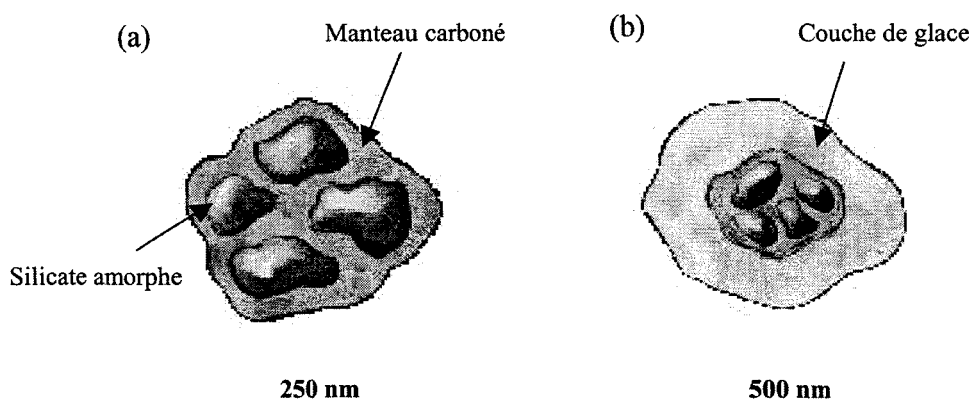


Figure I-2 : Représentation schématique de poussières interstellaires (d'après Nuth, 2001). (a) On retrouve l'assemblage de grains de silicates avec un manteau carboné. (b) Dans les milieux les plus denses, les grains sont entourés par une couche de glace. Cette représentation schématique doit beaucoup, tant dans son concept que dans les actuels tests observationnels à la vision de J. M. Greenberg (1979).

A ce jour, aucune signature cristalline (Figure I-3) n'a été détectée dans les grains de poussières du milieu interstellaires (Lutz et al., 1996 avec une ligne de visée vers le centre de la Galaxie qui traverse des nuages denses ; Li et Draine, 2001). Les silicates amorphes du MIS sont pourtant issus directement des grains de poussière formés dans les environnements d'étoiles évoluées, c'est à dire de grains contenant une proportion importante de silicates cristallins.

L'absence des signatures cristallines pourrait provenir d'un biais observationnel. Soit la température des grains dans le MIS est trop faible pour permettre l'émission dans l'infrarouge des signatures cristallines (essentiellement au delà de 20 μm), soit l'apport de silicates amorphes provenant par exemple des explosions de supernovae entraîne une dilution du signal cristallin (bien que cet apport ne soit pas quantifié à l'heure actuelle). Des études de spectroscopie IR montrent que les effets d'une diminution de température se traduisent, en absorption, par un décalage des pics et/ou par des variations de largeur des pics sans faire disparaître les signatures cristallines (Day, 1976 ; Henning et Mutschke, 1997 ; Mennella et al., 1998). Plus récemment, les travaux de Chihara et al.

(2001) montrent que pour des températures même très faibles de quelques K, les signatures cristallines devraient être observées en infrarouge. L'effet de dilution est aussi à rejeter puisque 1% de cristaux suffisent pour observer ces bandes cristallines (Demyk, 2000). Des processus physico-chimiques ont donc lieu dans le milieu interstellaire, rendant les silicates amorphes. En plus de changements de structure, la composition chimique des silicates semble plus proche d'une composition « enstatite » (Guertler et Henning, 1986 ; Dorschner et al., 1988 ; Demyk, 2000) que d'une composition « forstérite ».

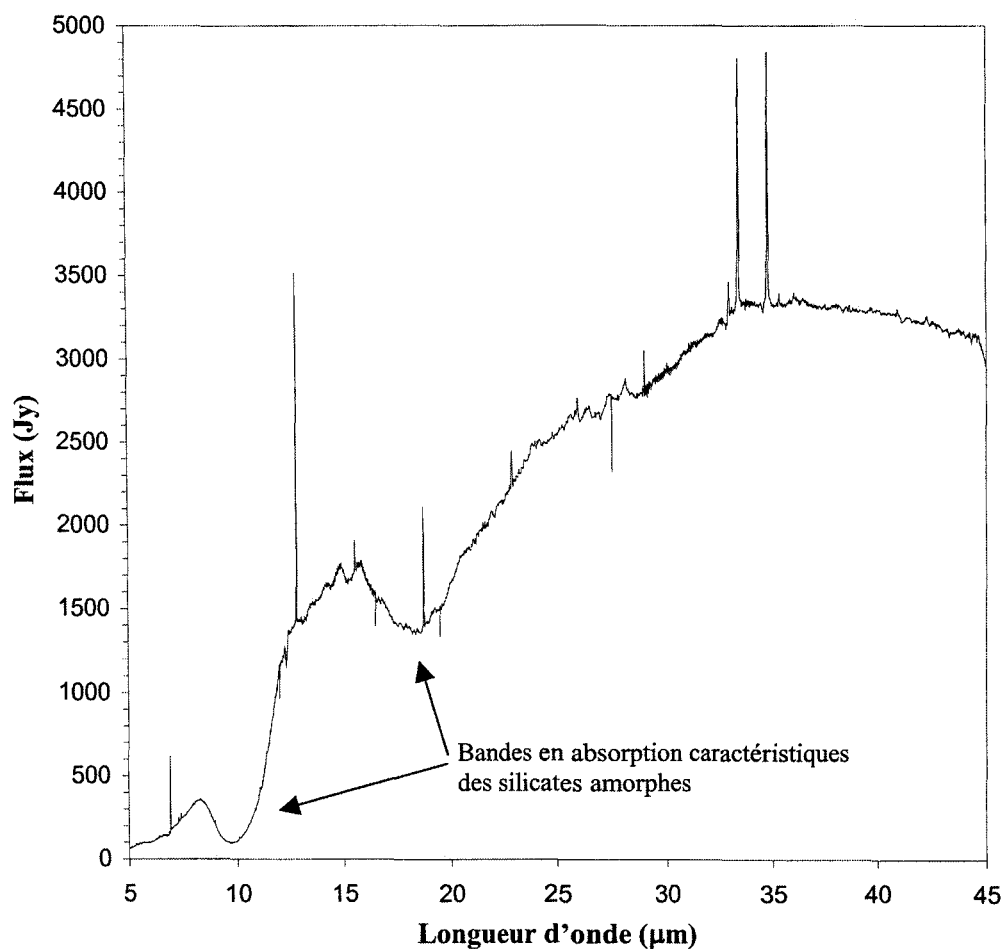


Figure I-3 : Spectre ISO-SWS de nuages moléculaires avec une ligne de visée vers le centre galactique. Les raies fines correspondent aux atomes du gaz (Lutz et al., 1996). Sur ce spectre, on reconnaît les deux bandes (à 9,7 et 18 μm) caractéristiques des silicates amorphes. La présence d'étoiles dans le champ du télescope explique la possibilité d'observer des silicates cristallins en émission sur ce spectre.

1.3 Nébuleuse stellaire et formation d'étoile

Si à grande échelle, la répartition de la matière (gaz, grains) est sensiblement homogène dans les nuages interstellaires, à plus petite échelle il est facile d'imaginer localement des variations de densité. Les variations de densité peuvent provenir de divers facteurs : mouvement turbulent des nuages, interaction avec d'autres nuages, proximité d'étoiles ou explosion de certaines autres. Quoiqu'il en soit, une variation de densité est souvent synonyme de formation d'une nouvelle étoile. Le dépassement d'un seuil de densité conduit à la formation de « globules » de matière qui s'isolent les uns des autres. On assiste ainsi à une fragmentation du nuage et à la création de nébuleuses stellaires. La nébuleuse protosolaire a connu la même histoire lors de sa formation, histoire qui se reproduit à proximité de notre système solaire dans la nébuleuse d'Orion par exemple.

Isolés dans la nébuleuse, les globules s'effondrent sur eux-mêmes par action de la gravité. Durant vingt millions d'années environ, l'effondrement de la matière au centre augmente la température et la pression. Sous l'effet des forces centrifuges et des phénomènes de viscosité, la périphérie de la nébuleuse s'aplatit jusqu'à former un disque de plus en plus plat. A ce stade, la proto-étoile entre dans une phase de contraction lente. L'étoile est en passe de s'allumer, seule la contraction du cœur est responsable de la luminosité de la jeune étoile. Quand la température au cœur dépasse quelques millions de degrés, des réactions thermonucléaires apparaissent, la contraction se ralentit encore et l'étoile entre dans sa phase de vie principale. Dans un article de revue, Cameron (1995) donne une description détaillée des événements et des mécanismes qui conduisent à la formation d'un système planétaire. Le reste du gaz et des grains de poussière qui ont survécu forment un disque protoplanétaire autour de la jeune étoile. Dans le cas de notre système solaire, la matière qui a survécu à l'effondrement gravitationnel tend alors à s'accréter dans le disque pour former des grains plus gros qui deviennent des planétésimaux, puis les planètes que nous connaissons.

Autour des étoiles en formation, les silicates, constituants de la matière qui s'effondre sous l'action de la gravité, sont vraisemblablement amorphes. En effet, seules

les signatures de silicates amorphes ont été découvertes dans les régions d'étoiles en formation (Waelkens et al., 1996). Si maintenant on considère les étoiles jeunes, c'est à dire les étoiles entourées d'un disque d'accrétion, les données ISO prouvent la présence de silicates cristallins (Waelkens et al., 1996 et 1998 ; Molster et al., 1999b). Il semblerait que l'apparition de silicates cristallins autour des jeunes étoiles soit très rapide. Malfait et al. (1998) ont identifié la présence de forstérite autour d'une étoile très jeune, âgée seulement de 10^6 ans. Parallèlement à cela, nous avons maintenant la certitude que des grains cristallins ont été incorporés dans les comètes (Crovisier et al., 1997) qui sont des objets contemporains à la formation du système solaire.

Tout comme pour les étoiles évoluées, la présence des phases amorphes et cristallines pourrait être liée au stade d'évolution de la jeune étoile (Molster et al., 1999b). Ainsi, le taux de cristallinité des poussières autour des étoiles en formation serait étroitement associé à son stade de maturation. Lorsqu'une nouvelle étoile s'allume, la coquille de poussières qui l'entoure serait essentiellement constituée de matériaux amorphes alors que les observations de disques protoplanétaires et d'accrétion (c'est à dire à un stade plus évolué) présentent des signatures cristallines. Le processus de cristallisation des poussières serait dans ce cas intimement lié à l'existence d'un disque d'accrétion et à des processus qui se produisent dans ce disque.

2 Problématiques

Les découvertes d'ISO, avec en particulier la découverte de silicates cristallins dénommée " la révolution cristalline " (Jäger et al., 1998), permettent de nouvelles avancées dans la compréhension du cycle de la matière finement divisée. Elles ont clairement mis en évidence des évolutions de structure et de compositions des poussières silicatées. Ces nouvelles données soulèvent aussi de nombreuses interrogations. Les diversités de structure et de composition chimique sont le résultat des différents remaniements que subissent les grains lorsqu'ils interagissent avec leur environnement. Dès lors il est important de mieux comprendre les phénomènes physiques associés aux

différentes phases du cycle des poussières. Deux axes d'étude ont été particulièrement développés ces dernières années. (1) certaines études portent sur l'influence de la température sur la recristallisation des silicates (Hallenbeck et al., 1998 ; Brucatto et al., 1999 ; Fabian et al., 2000 ou Thompson et Tang, 2001). Il s'agit là d'expliquer la présence de silicates cristallins dans les comètes et autour des étoiles jeunes. (2) d'autres études sont consacrées au comportement des silicates (cristallins ou amorphes) sous irradiation (Colangeli et al. 1999 ; Demyk, 2000), avec un domaine d'application plus particulièrement associé au milieu interstellaire, du fait de l'abondance de données spectroscopiques fournies par ISO. Ce deuxième axe de recherche est encore peu développé mais il semble très prometteur compte tenu des très nombreuses sources possibles d'irradiation, de la diversité des particules dans les environnements astrophysiques. Dans ce travail, nous nous attachons donc plus particulièrement à comprendre les effets des irradiations sur l'évolution des silicates, dans le but d'apporter des informations qualitatives et quantitatives sur leur séjour dans le milieu interstellaire et durant les premiers stades de leur incorporation dans de nouvelles étoiles et dans les disques protoplanétaires.

2.1 Amorphisation des silicates dans le MIS

Dans le milieu interstellaire, les silicates cristallins sont absents (Demyk, 2000). Or les grains qui pénètrent le milieu interstellaire sont formés autour des étoiles évoluées et une fraction importante d'entre eux sont cristallins. La composante cristalline originelle est donc modifiée ou détruite dans le milieu interstellaire.

Bien que le milieu interstellaire soit très froid, la poussière du MIS est sujette à une grande variété de processus physiques susceptibles de modifier sa structure et sa chimie. L'amorphisation des silicates dans le MIS pourrait être le résultat de ces interactions : la destruction des grains cristallins par collisions successives avec d'autres grains, une irradiation par des rayons cosmiques ou la propagation d'ondes de choc de supernovae dans l'espace interstellaire (Jones et al., 1996 ; Jones, 2000). Ces trois effets vont conduire à l'érosion et à la destruction des grains avec plus ou moins d'efficacité.

Les collisions entre grains vont favoriser la fragmentation de la poussière ou vaporiser les grains et enrichir le gaz du milieu interstellaire (Jones, 2000). Mais cela ne semble pas être un processus susceptible d'amorphiser efficacement les silicates. L'interaction de la poussière avec les rayons cosmiques est plus difficile à examiner. En effet, les énergies et les fluences des rayons cosmiques ne sont pas précisément connues (Moore, 1999). Sans ces informations, la quantification de leurs actions sur les poussières silicatées est hasardeuse.

L'hypothèse d'une amorphisation dans les ondes de choc de supernovae paraît plus probable. La propagation des ondes de choc dans les nuages du MIS accélère de manière différentielle le gaz par rapport aux poussières (Jones, 2000). L'onde de choc ionise les éléments du gaz et leur procure une vitesse plus grande que la vitesse des poussières. Il en résulte une irradiation des poussières par les atomes ionisés du gaz. Le choc touche d'abord un faible volume de matière mais avec une vitesse très grande (> 500 km/s). Au fur et à mesure de sa propagation, sa vitesse diminue mais le volume de matière touchée augmente. Des vitesses de choc de 100 km/s affectent alors des volumes considérables (quelques parsecs³ soit de l'ordre de 10^{13} km³). L'accélération des constituants (hydrogène et hélium) du gaz ionisé se traduit dans une gamme d'énergie allant de quelques eV jusqu'à quelques keV. Le modèle de propagation de choc de Jones et al. (1996), appliqué à la poussière silicatée, est décrit plus précisément dans la thèse de Karine Demyk (2000). Ce modèle prédit par exemple que pour une vitesse de choc de 430 km/s, il y a accélération d'une colonne de gaz de 10^{17} He⁺/cm² à une énergie de 4 keV. Il est donc important de mieux comprendre les mécanismes d'irradiation des poussières de silicates avec pour objectif de quantifier précisément les modifications de structure et de composition des poussières silicatées sous irradiation (principalement H⁺ et He⁺).

2.2 Cristallisation dans les enveloppes circumstellaires

Après leur transit dans le milieu interstellaire, le cycle des poussières se termine par leur incorporation dans de nouvelles étoiles en formation. La présence de grains cristallins dans les environnements des étoiles jeunes montre qu'ils ont évolué de la structure amorphe vers une structure cristalline. Il se pourrait que la recristallisation ait été provoquée par la chaleur de l'étoile elle-même (recristallisation thermiquement activée). Des expériences de recristallisation de silicates amorphes (Hallenbeck et al., 1998 ; Fabian et al., 2000 ou encore Brucatto et al., 1999) montrent que la température de cristallisation de poussières silicatées est de 800-1000 K. Or il n'est pas certain que de telles températures soient atteintes dans les enveloppes de proto-étoiles. De plus, la présence de silicates cristallins dans les comètes est difficile à expliquer par un processus global thermiquement activé. En effet, la température de formation de ces objets est probablement beaucoup trop basse à moins que les silicates ne se soient formés dans des régions plus chaudes avant d'être éjectés en périphérie du disque. Un tel modèle nécessite donc des températures élevées à proximité de l'étoile, un transport radial et un mélange de matière entre les parties internes et externes du disque d'accrétion (Shu et al., 1996 ; Nuth et al., 2000 ; Gail, 2001 ; Bockelée-Morvan et al., 2002). Plusieurs autres possibilités subsistent : par exemple, des échauffements locaux comparables à ceux responsables de la formation des chondres dans les météorites (Hewins, 1997 ; Harker et Desch, 2002). A ce jour, l'irradiation dans le système solaire primitif n'a pas été prise en compte en ce qui concerne l'évolution de structure et de composition des silicates dans les environnements circumstellaires. Pourtant, on sait qu'une irradiation intense s'est produite dans le système solaire primitif (e.g., McKeegan et al., 2000) et que des phénomènes d'irradiation peuvent expliquer la chimie des glaces ou des manteaux carbonés (Strazzulla, 1997 ; Strazzulla et al., 2000). Il faut noter que sans en connaître la nature exacte, seule une irradiation puissante permet d'expliquer les anomalies isotopiques découvertes dans les météorites primitives comme Allende (McKeegan et al., 2000 ; Alexander et al., 2001 ; Gounelle et al., 2001).

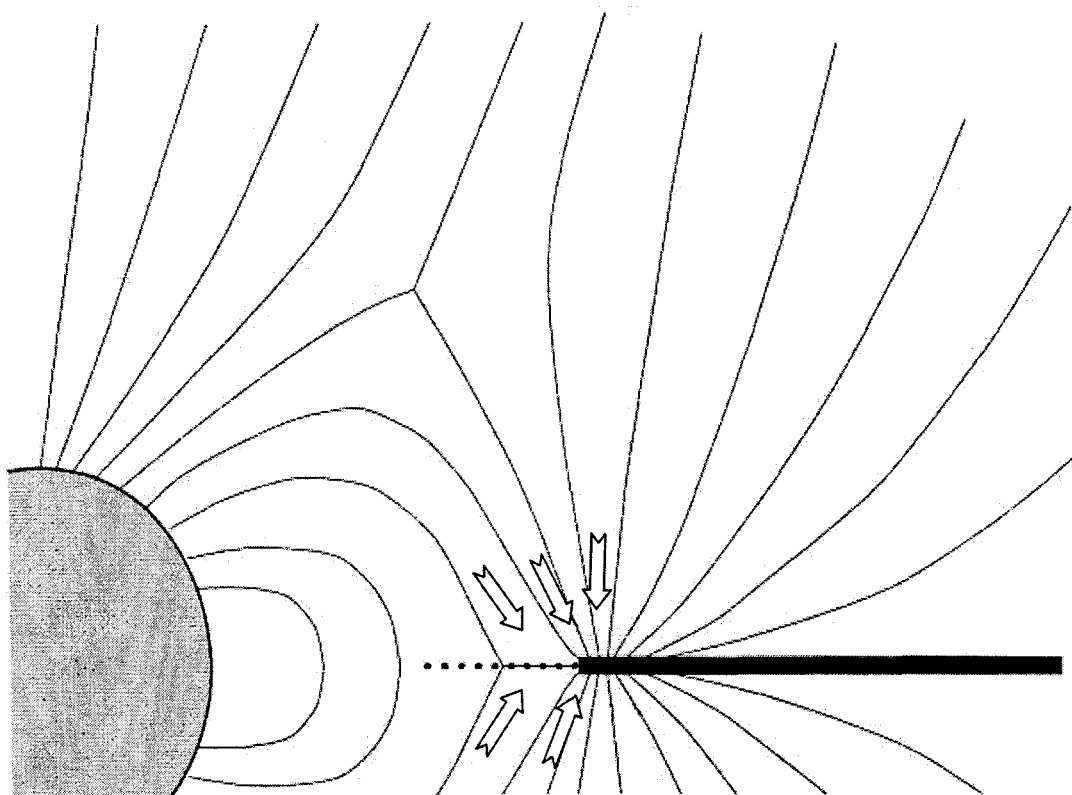


Figure I-4 : Modélisation des lignes de champ magnétique autour d'une jeune étoile (ici le soleil primitif, d'après Shu et al., 1996). Les particules énergétiques émises par l'étoile viennent irradier le disque en incidence normale (matérialisées par des flèches sur la figure). La partie du disque la plus proche de l'étoile (en pointillé) est chauffée au point de pouvoir vaporiser la matière.

Si le rôle de l'irradiation sur l'évolution des silicates interstellaires paraît évident, il l'est moins pour les silicates dans les milieux circumstellaires. Molster et al. (1999b) suggèrent que la recristallisation des silicates puisse se faire à relativement basse température. L'activation permettant la recristallisation pourrait être due à un rayonnement ionisant (de type électronique, photonique ou rayons cosmiques) et non à l'agitation thermique liée à la température du silicate. Les étoiles jeunes sont aussi connues pour être très actives avec des émissions de particules très énergétiques ou des jets puissants de photons X (Shu et al., 1996 et 1997 ; Feigelson et Montmerle, 1999 ; Feigelson et al., 2002). Du fait des recombinaisons des lignes du champ magnétique de la

jeune étoile, des irrptions journalières de particules viennent irradier le disque. La modélisation des champs magnétiques d'étoiles jeunes (figure I-4) implique une irradiation des disques en incidence quasi normale (Shu et al., 1996 ; Lee et al., 1998). Les calculs concernant les radioactivités éteintes sur les météorites (e.g., Gounelle et al., 2001) montrent que la majorité des particules émises entrent effectivement en collision avec le matériau du disque. Il s'agit souvent de particules énergétiques comme des électrons ou des protons accélérés au delà du MeV. Fiegelson et al. (2002) montrent que dans ces irrptions, la fluence des électrons et des protons de 1 MeV est de l'ordre de 10^7 particules/cm². Comme ces événements se produisent durant des millions d'années, la poussière du disque pourrait subir une irradiation de l'ordre de 10^{20} particules/cm².

3 Interrogations

L'objectif de cette thèse est d'examiner le rôle des irradiations sur l'évolution de structure et de composition chimique de silicates analogues des poussières silicatées interstellaires. Dans ce travail, nous tenterons de répondre à deux questions essentielles:

(1) L'amorphisation des silicates dans le milieu interstellaire peut-elle être induite par les ondes de choc de supernovae ? Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'évolution des silicates sous irradiation ionique, avec des ions He^+ de faible énergie. Ces ions légers, faiblement énergétiques, sont caractéristiques de la propagation des chocs de supernovae dans l'ensemble du MIS. En d'autres termes, une irradiation ionique basse énergie peut-elle rendre compte de l'évolution structurale et chimique des silicates durant leur séjour dans le milieu interstellaire telle que déduite empiriquement des observations ISO et décrite dans la thèse de Karine Demyk (2000) ?

(2) Quelle est l'influence d'une irradiation intense et énergétique au voisinage des étoiles en formation et autour des étoiles jeunes sur la structure et la composition chimique des poussières silicatées ? Nous avons étudié l'évolution chimique et structurale de silicates cristallins et amorphes sous irradiation présentant une forte composante ionisante. Pour simuler ces irradiations énergétiques, nous avons utilisé les électrons d'un microscope électronique en transmission. Deux aspects seront particulièrement développés : les conséquences de ce type d'irradiation sur la composition chimique des silicates et sa possible influence sur la recristallisation des silicates amorphes à « basse température ».

Chapitre II

Interaction particule-matière

Le but de ce chapitre est de présenter quelques notions de base concernant les interactions particule-matière. Nous commençons par décrire de manière générale l'interaction entre une particule incidente et la matière cible. Les mécanismes d'interaction sont ensuite détaillés dans le cas des irradiations électroniques et ioniques. Enfin, nous abordons l'endommagement des matériaux sous irradiation.

1 Résultat de l'interaction particule-matière : l'irradiation

D'une manière générale, l'irradiation de la matière correspond à l'interaction entre une particule incidente, considérée comme le projectile, et les atomes constituant la cible. Les particules incidentes cèdent progressivement de l'énergie jusqu'à s'arrêter. L'énergie est cédée au travers de collisions qui font intervenir soit le noyau d'un atome cible, soit des électrons du cortège électronique que. On parle de composante nucléaire ou électronique.

1.1 Définition du pouvoir d'arrêt

Pour la particule incidente, l'énergie perdue par unité de longueur permet de définir le pouvoir d'arrêt S souvent exprimé en MeV/cm ou en eV/Å. Il est la somme de deux contributions S_n (énergie perdue lors des chocs nucléaires) et S_e (énergie perdue par interactions avec les électrons de la cible).

$$S = -\frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad (\text{E-1})$$

1.2 Détermination du pouvoir d'arrêt

1.2.1 Irradiation ionique

Une manière simple d'estimer le pouvoir d'arrêt des ions dans la matière est l'utilisation de simulations de type Monte Carlo. Le code de simulation le plus utilisé est le programme TRIM (Transport of Ions in Matter, Ziegler et al., 1996). Il permet de calculer pour des ions le pouvoir d'arrêt dans diverses cibles. Pour cette étude, nous avons utilisé la version récente de ce programme, le code SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). Un exemple de calcul du pouvoir d'arrêt S est présenté sur la figure II-1 pour des ions He^+ dans une cible de forstérite. Sur cette figure, on remarque que la perte d'énergie par interactions électroniques est très importante à grande vitesse. A l'opposé, le domaine des faibles vitesses correspond à une perte d'énergie par collisions nucléaires.

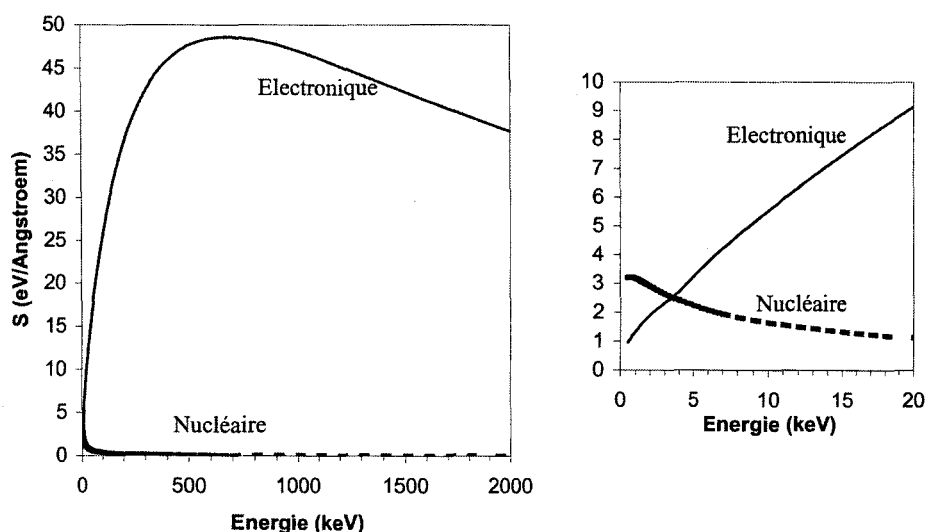


Figure II-1. Pouvoirs d'arrêt ($\text{eV}/\text{\AA}$) électronique (trait plein) et nucléaire (trait pointillé) d'un ion hélium He^+ dans une cible de forstérite. Les calculs sont effectués à l'aide du logiciel SRIM2000. La figure de droite est un agrandissement pour les faibles énergies. Au delà de quelques dizaines de keV, la perte d'énergie est majoritairement dominé par les phénomènes électroniques.

1.2.2 Irradiation électronique

Pour les irradiations électroniques, les équations de Bethe (1930) permettent de calculer la perte d'énergie dE/dx d'un électron dans la matière. L'équation E-2, tirée de Meldrum et al. (1997), est le résultat du calcul de Bethe dans le cas d'électrons incidents énergétiques.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{5.09 \times 10^{-25} n}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{3.61 \times 10^5 \tau \sqrt{\tau + 2}}{I_{ev}^{tot}} \right) + F(\beta) \right] \quad (\text{E-2})$$

Avec n le nombre d'électrons par cm^3 de la cible

I_{ev}^{tot} l'énergie moyenne d'excitation électronique du matériau

$\beta = v/c$ vitesse relative des électrons incidents par rapport à la vitesse de la lumière

$$\tau = (1 - \beta^2)$$

$F(\beta)$ est donnée par l'équation E-3

$$F(\beta) = \frac{1 - \beta^2}{2} + \frac{1}{2(\tau + 1)^2} \left[\frac{\tau^2}{8} - (2\tau + 1) \ln 2 \right] \quad (\text{E-3})$$

I_{ev}^{tot} représente une moyenne sur l'énergie d'excitation électronique de chaque constituant du matériau. L'équation E-4 permet de calculer I_{ev}^{tot} à partir des énergies I_{ev}^i (équation E-5) caractéristique de chaque constituant.

$$\ln I_{ev}^{tot} = \frac{1}{n} \sum_i N_i Z_i \ln I_{ev}^i \quad (\text{E-4})$$

Avec N_i le nombre d'éléments i par unité de volume

Z_i le numéro atomique de l'élément i

I_{ev}^i l'énergie d'excitation électronique de l'élément i donnée par l'équation E-5

$$I_{ev} = \begin{matrix} 19eV & \text{pour} & Z = 1 \\ 11,2 + 11,7Z & \text{si} & 2 \leq Z \leq 13 \\ 52,8 + 8,71Z & \text{si} & Z > 13 \end{matrix} \quad \text{(E-5)}$$

Par exemple, Wang et al. (2000b) déterminent une énergie moyenne d'excitation électronique de 125,5 eV pour des zéolites de composition $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. L'application de l'équation E-2 conduit ces mêmes auteurs à un dE/dx de 5,3 MeV/cm pour des électrons de 200 keV irradiant les zéolites.

Outre le dépôt d'énergie, un paramètre fondamental est la section efficace de collision qui représente la probabilité d'avoir interaction entre la particule incidente et la cible. Nous allons maintenant détailler le calcul des sections efficaces de collisions nucléaires ou d'ionisation pour des électrons et des ions.

2 Interaction des électrons avec la matière

Dans le cas d'une interaction électron-matière, les mécanismes nucléaires ou électroniques ont lieu à priori. Mais la masse d'un électron étant faible par rapport à celle de n'importe quel atome, seuls les électrons les plus énergétiques pourront déplacer un atome par collision directe (typiquement $E > 400$ keV pour un atome d'oxygène).

2.1 Cas des collisions nucléaires

Il s'agit d'une interaction élastique entre l'électron et l'atome cible. Lors d'une telle collision, l'énergie maximale transmise E_m peut s'écrire en fonction de la masse de l'électron m_e , de la masse M de l'atome cible, de l'énergie E de l'électron et de la vitesse c de la lumière dans le vide.

$$E_m = 2 \frac{m_e (E + 2m_e c^2) E}{M m_e c^2} \quad (\text{E-6})$$

Avec m_e la masse de l'électron
 M la masse de l'atome cible
 E énergie de l'électron incident
 C vitesse de la lumière

Pour des électrons de 100 keV, interagissant avec un atome d'oxygène, $E_m = 15$ eV. Dans le cas d'un silicium, E_m est plus faible : 8 eV.

Pour déplacer un atome, il faut lui fournir une énergie minimum E_d , dite « seuil de déplacement » de quelques dizaines d'eV (Sharp et Rumsby, 1973 ; Caulfield et al., 1990 pour MgO ; Ziegler et al., 1996). Les énergies de déplacement sont difficiles à mesurer et elles ne sont que rarement connues. A partir de E_m et E_d , la section efficace de collisions nucléaire σ_n (exprimé ici en cm^2) est donnée par l'expression E-7, dérivée des calculs théoriques de McKinley et Feshbach (1948).

$$\sigma_n = (0.2495 \times 10^{-24}) Z^2 \left(\frac{1}{\beta^4 \gamma^2} \right) \times \left[\left(\frac{E_m}{E_d} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{E_m}{E_d} + \pi \alpha \beta \left\{ 2 \left[\left(\frac{E_m}{E_d} \right)^{1/2} - 1 \right] - \ln \frac{E_m}{E_d} \right\} \right] \quad (\text{E-7})$$

Avec $\beta = v / c$
 $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$
 Z est le numéro atomique de l'atome cible
 α est la constante de structure fine (valeur = 1/137)
 E_m l'énergie maximale transmise lors d'une collision
 E_d l'énergie seuil de déplacement de l'atome cible

La section efficace de collision nucléaire représente la probabilité qu'à un électron de déplacer un atome lors d'une collision directe avec le noyau. Cette section

efficace multipliée par la fluence électronique D donne le nombre total de déplacements directs (dpa). L'expression du dpa pour des électrons s'écrit donc :

$$dpa = D\sigma_n \quad (\text{E-8})$$

Dans le cas des zéolites, Wang et al. (2000b) montrent que le dpa est de l'ordre de 10^{-4} déplacements par atome pour une énergie E de 200 keV et des fluences de $\sim 10^{20}$ e/cm². Cette valeur, très faible, montre que le déplacement direct d'atomes par des électrons incidents de quelques centaines de keV peut être considéré comme négligeable. Cet effet devient important pour les électrons d'énergie de l'ordre du MeV. De plus, comme l'énergie de transfert est de quelques dizaines d'eV, les atomes déplacés, dits de recul ont une énergie cinétique faible et nous pouvons considérer qu'ils ne vont pas interagir ultérieurement avec leurs voisins.

2.2 Cas des collisions électroniques

Nous examinons ici l'interaction des électrons incidents avec les électrons de la cible. Lorsqu'un électron du cortège électronique d'un atome cible est arraché, l'atome se retrouve dans un état excité, on dit alors qu'il est ionisé. L'interaction affecte deux particules de même masse. Si la vitesse de l'électron incident est faible, après interaction, il peut y avoir un effet d'échange : l'électron incident prend la place de l'électron éjecté et l'atome ionisé revient à l'état désexcité. Par contre, lorsque que l'énergie de l'électron incident est grande, c'est à dire pour des énergies cinétiques très supérieures aux énergies transférées lors des collisions, l'échange est improbable et nous considérerons que l'électron diffusé est toujours le projectile initial. Dans ce cas, l'électron incident conserve la majorité de son énergie et l'électron éjecté possède une énergie de quelques dizaines d'eV (entre 50-100eV).

Pour ce type d'interaction, la description la plus simple consiste à décrire la collision entre deux particules de même masse (deux électrons, selon le schéma E-9) et le calcul des sections efficaces découle de la formule de Rutherford. La figure II-2 montre

l'évolution de la section efficace d'ionisation en fonction de l'énergie de l'électron incident.

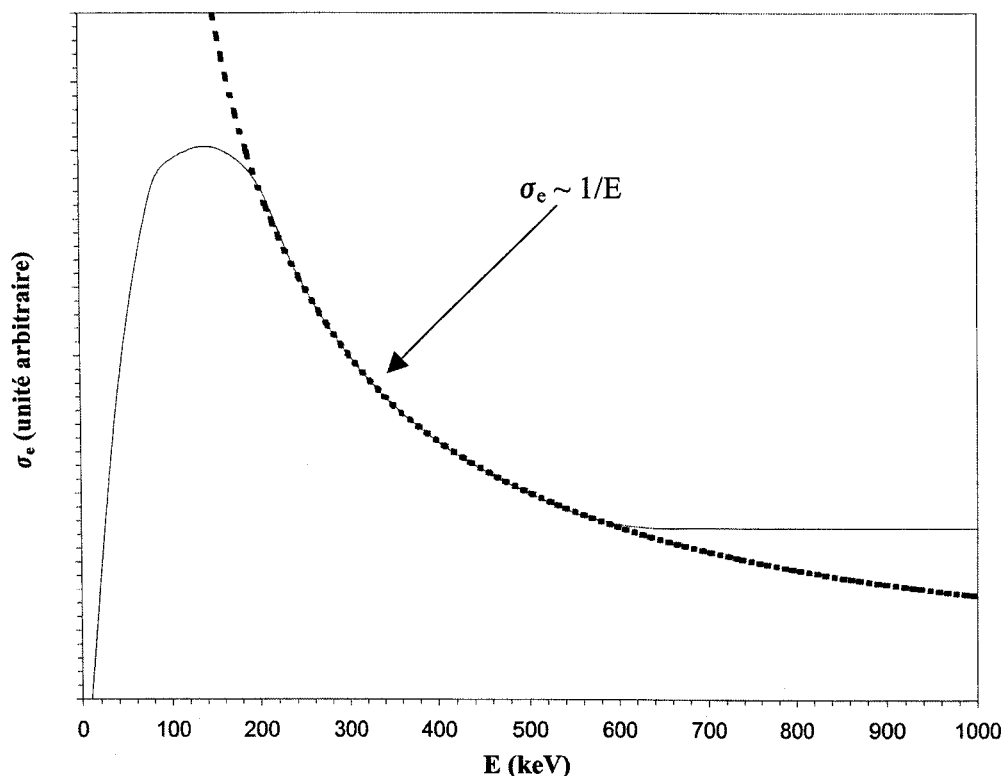
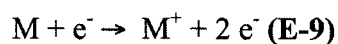


Figure II-2 : Evolution de la section efficace d'ionisation σ_e en fonction de l'énergie E de l'électron incident (d'après Williams et Carter, 1996). Pour des énergies incidentes élevées (par rapport à l'énergie des électrons dans le cortège électronique d'un atome), la section efficace diminue en $1/E$.

Dans la mesure où l'énergie de liaison B de l'électron de la cible est bien inférieure à l'énergie du projectile (ce qui sera le cas pour notre étude), la section efficace d'ionisation σ_e varie en $1/E$ (figure II-2). L'expression de σ_e est donnée par l'équation E-10.

$$\sigma_e = \frac{\pi e^4}{BE} \quad (\text{E-10})$$

Avec B énergie de liaison de l'électron de la cible

E énergie de l'électron incident

$e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$ soit une valeur de $1,44 \cdot 10^{-10}$ keV.cm

Plutôt que d'utiliser B l'énergie de liaison de l'électron cible, qui dépend de la couche électronique considérée, on peut utiliser l'énergie moyenne d'excitation des électrons autour d'un noyau I_{eV} (équation E-5). Ainsi, la formule E-11 donne une estimation de la section efficace d'ionisation moyenne pour un atome donné.

$$\sigma_e \approx \frac{\pi e^4}{I_{eV} E} \quad (\text{E-11})$$

Pour l'oxygène, on trouve une énergie d'excitation de l'ordre de 100 eV, soit une section efficace d'ionisation de 10^{-20} cm² pour des électrons de 100 keV.

On peut ensuite obtenir par multiplication avec la fluence électronique, le nombre total d'atomes ionisés. Le nombre d'atomes ionisés ne correspond pas au nombre de défauts créés. En effet, le passage entre ionisation et création de défauts n'a pas le caractère direct vu précédemment. Le taux de formation de défauts dépend fortement de la structure électronique et de la conductivité électrique du matériau comme nous le verrons dans la section 4.1.3 de ce chapitre.

3 Interaction des ions avec la matière

Comme pour les électrons, les ions vont perdre de l'énergie durant leur parcours dans la matière (figure II-3) d'abord par ionisation puis par collisions nucléaires.

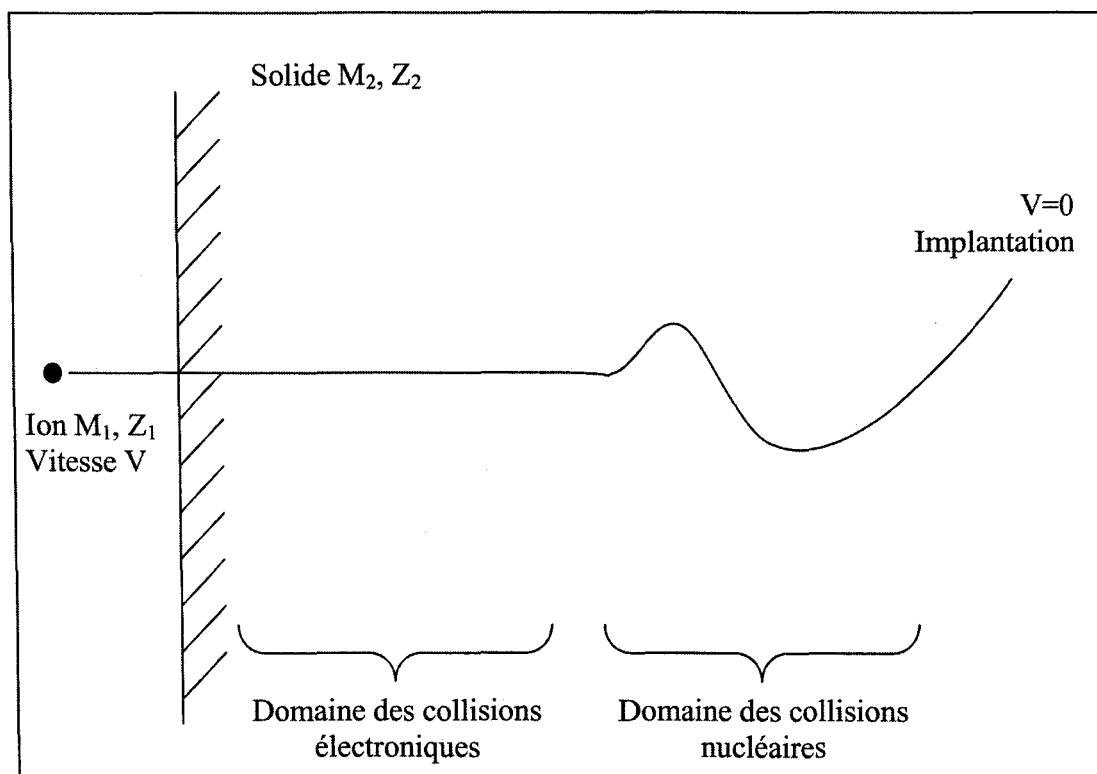


Figure II-3 : Parcours schématique d'un ion dans la matière.

3.1 Cas des collisions nucléaires

Ces collisions se produisent à la fin du parcours de l'ion dans la matière c'est à dire pour des vitesses de projectile faibles. Comme pour les électrons, la cinématique prédit que l'énergie maximale transférée (E_m) lors d'une collision est fonction de l'énergie cinétique de l'ion et de la masse de l'atome cible. Par contre, la masse de l'ion incident n'étant plus négligeable, celle ci intervient dans le calcul de E_m (E-12).

$$E_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (\text{E-12})$$

Avec M_1 la masse de l'ion incident
 M_2 la masse de l'atome cible
 E l'énergie de l'ion incident

Ensuite, la connaissance des sections efficaces est toujours nécessaire pour estimer l'importance d'un tel processus. Les sections efficaces sont liées à des potentiels d'interaction U qui vont décrire la collision. Le type de collision influence donc le terme U . Il est envisageable de calculer ce potentiel *ab initio* mais c'est une technique très lourde et la connaissance précise de U n'est pas nécessaire pour la suite de ce mémoire. Nous allons donc nous contenter de donner la section efficace différentielle de collision nucléaire dans le cas d'un potentiel coulombien. L'utilisation du potentiel coulombien correspond au cas d'un ion léger avec une distance d'approche faible lors d'un choc frontal.

$$d\sigma_n = 2\pi \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 v^2} \frac{dE_T}{E_T} \text{ pour } E_T < E_m \quad (\text{E-13})$$

Avec E_T l'énergie transmise lors du choc
 E_m l'énergie maximale transférable lors d'une collision
 v la vitesse de l'ion incident
 Z_1 le numéro atomique de la particule incidente
 Z_2 le numéro atomique de l'atome cible
 M_2 la masse de l'atome cible
 $e^2 = q^2 / (4\pi\epsilon_0)$

En intégrant l'expression E-13 entre l'énergie minimale E_d et E_m , puis en multipliant cette section efficace de déplacement par le nombre d'ions incidents, on

obtient le nombre d'atomes déplacés dans le matériau. Selon la quantité d'énergie E_T échangée lors du choc, les atomes déplacés (de recul) pourront à leur tour interagir avec leurs voisins.

3.2 Cas des collisions électroniques

En comparant les figures II-1 et II-3, nous pouvons remarquer que lorsque l'ion pénètre la matière, la perte d'énergie se fait majoritairement par ralentissement électronique. Décrire les interactions électroniques est un exercice difficile. Selon sa vitesse, l'ion incident peut capturer des électrons ou en céder, avec une répartition et une distribution complexe. Le calcul des sections efficaces d'ionisation nécessite un traitement quantique. Les ions utilisés lors de cette étude sont des ions héliums de faible énergie (au maximum 50 keV). Le parcours de ce type d'ion dans la matière présente les deux composantes, phénomènes électroniques et nucléaires (figure II-4). Le domaine d'interaction électronique existe mais nous ne tenterons pas de quantifier cette composante.

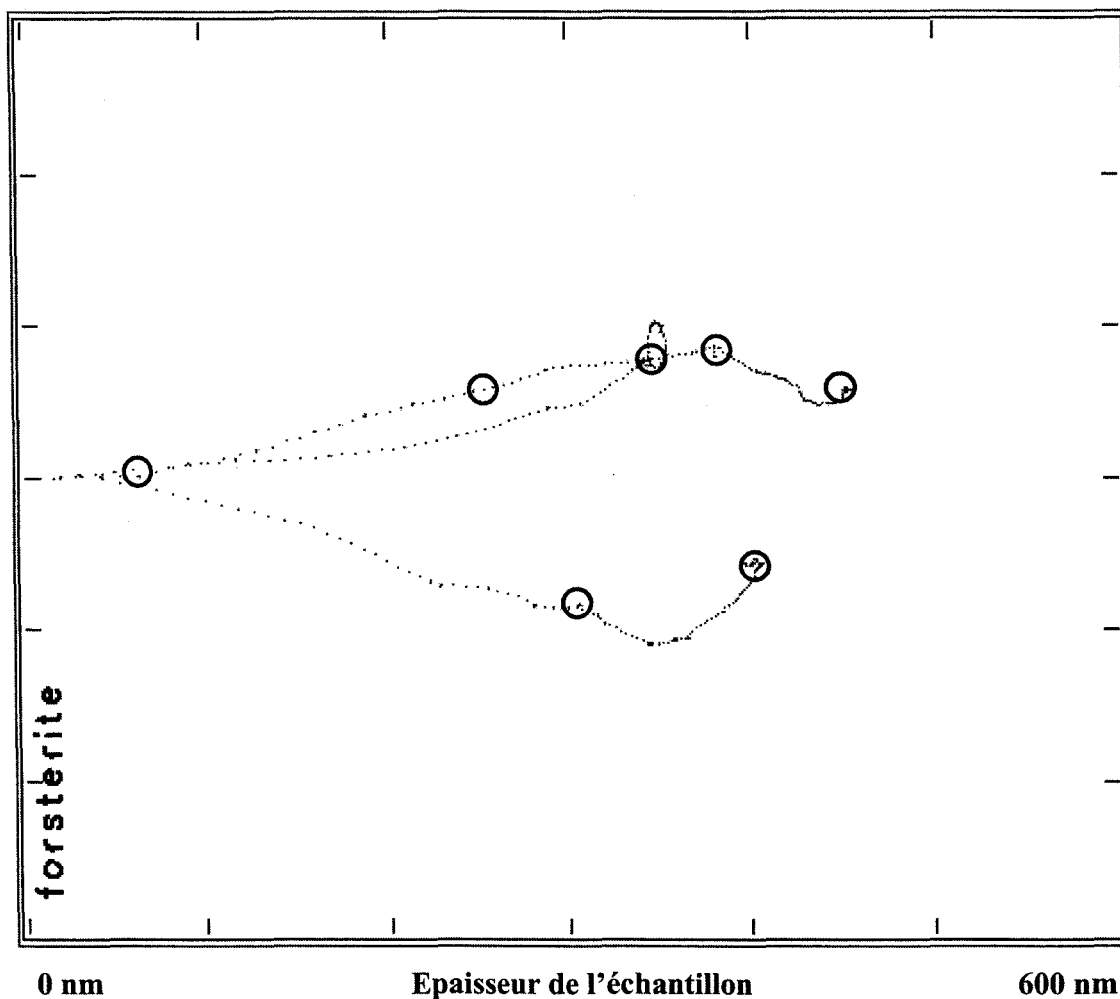


Figure II-4 : Simulation SRIM2000 de trois trajectoires d'ions Hélium de 50 keV dans une cible de forstérite. Les traits pointillés rouges représentent les trajectoires des ions incidents. Les atomes du matériau déplacés lors de collisions sont représentés en vert. Pour plus de clarté, les cercles indiquent des zones de déplacements atomiques.

4 Endommagement sous irradiation

Nous venons de décrire les interactions particule-matière et le dépôt d'énergie qui résulte de ces interactions. Il y a donc deux manières de céder de l'énergie : par ionisation ou par collisions directes avec les noyaux. Le dépôt d'énergie se caractérise par les sections efficaces, l'énergie transférée à chaque interaction et la perte d'énergie totale qui peut être moyennée sur le parcours.

Jusqu'alors nous avons fait des distinctions selon la particule irradiante sans jamais considérer vraiment la nature de la cible. Lorsque l'on s'intéresse à l'endommagement sous irradiation, la nature et le nombre de défauts dépendent fortement du milieu. La nature de la particule irradiante n'est pas forcément un paramètre essentiel, alors que le type et la nature des interactions, ionisations ou collisions nucléaires, sont fondamentaux.

4.1 Créations de défauts sous irradiation

4.1.1 Rappels sur les défauts ponctuels

Parmi les défauts ponctuels, on s'intéresse particulièrement au cas des lacunes (absence d'atome en site normalement occupé) et des interstitiels (atome dans un site normalement inoccupé). Dans les cristaux ioniques, la production de ces défauts doit respecter la neutralité électrique. La création d'une lacune anionique doit par exemple être accompagnée d'un nombre égal d'autres défauts ponctuels chargés. On parle alors de paires, soit des paires de Schottky (une lacune cationique et une lacune anionique) soit des paires de Frenkel (un interstitiel et une lacune de même espèce). Pour des silicates comme l'olivine ou le pyroxène, les énergies de formation de ces différents défauts sont présentées dans les travaux de Stocker (1978).

4.1.2 Défauts créés par collisions nucléaires

C'est une situation relativement simple, puisque comme une boule de billard venant heurter une autre, la création d'un défaut présente un caractère direct. Au cours d'un choc, la particule incidente (électron ou ion) va céder une énergie E_T à l'atome cible. Cette énergie est susceptible d'être suffisante pour déplacer l'atome hors de son site. L'énergie transmise et les sections efficaces se calculent par les équations E-12 et E-13. Toutefois, pour qu'il y ait existence d'un défaut stable, il faut que l'énergie transmise soit supérieure à une énergie E_d « seuil de déplacement ».

(i) Seuil de déplacement E_d

Par définition, c'est l'énergie nécessaire pour déplacer définitivement un atome hors de son site. Cette énergie de seuil est donc un paramètre caractéristique au matériau cible. Elle dépend de l'énergie de liaison de l'atome cible avec ces voisins, du type de liaisons engagées ou même d'une anisotropie de répartition spatiale des atomes dans le solide (Tableau II-1). Il est difficile de déterminer E_d . Expérimentalement, il faut utiliser un faisceau d'électrons monochromatique de haute énergie mais les valeurs expérimentales révèlent parfois une grande disparité (Kotomin et Popov, 1998).

Matériau	Energie de déplacement (eV)		Références
	Métal	Oxygène	
Al ₂ O ₃	18	75	Pells et Philips (1979)
	-	41	Das (1983)
MgO	60	53	Pells (1982)
	-	30	Satoh et al. (1991)
	37	55	Grant et al. (1989)
CaO-MgO	65	33	Grant et al. (1988)
MgAl ₂ O ₄	-	59 (à 77K) et 130 (à 300K)	Summers et al. (1980)
UO ₂	40	20	Agullo-Lopez et al. (1988)

Tableau II-1 : Energie seuil de déplacement dans différents matériaux. La difficulté de mesure est mise en relief par la disparité des résultats expérimentaux.

(ii) Accumulation de défauts, cascade de déplacement

Selon le flux de particules incidentes, un certain nombre de défauts ponctuels vont être créés dans le matériau. Par rapport à l'événement primaire que nous venons de décrire, le premier atome déplacé a la possibilité à son tour d'interagir avec ses voisins et donc de créer d'autres paires lacunes-interstitiels. Pour des atomes de recul énergétiques,

on parlera de cascades de déplacement (figure II-5). La taille des cascades de déplacement dépend fortement des caractéristiques de l'irradiation, en particulier de la nature (le numéro atomique Z) de l'ion incident.

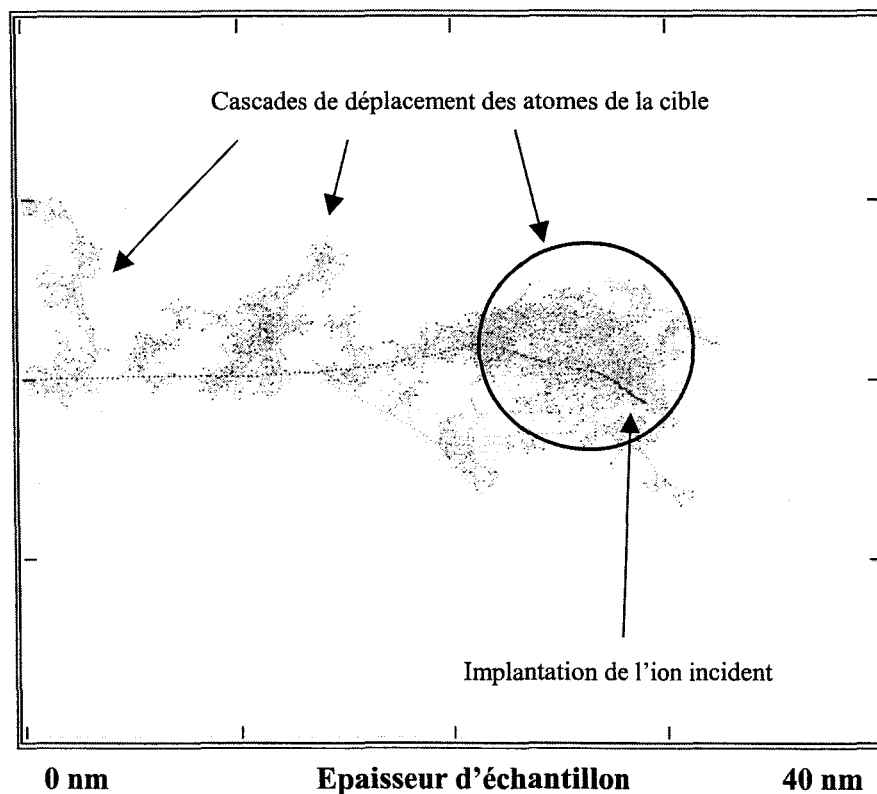


Figure II-5 : Illustration du phénomène de cascade de déplacement produite par l'Irradiation d'un verre par un ion U 100 keV (simulation SRIM 2000). Les atomes déplacés (représentés en vert) le long de la trajectoire de l'ion incident produisent d'autres déplacements.

4.1.3 Défauts créés par ionisation

Si les phénomènes d'ionisation conduisent à la création de défauts, on parle de radiolyse du matériau.

(i) Principe de la radiolyse

Lorsque la particule incidente, par interaction électronique, éjecte un électron du nuage électronique d'un atome, celui-ci se retrouve dans un état excité : l'atome est ionisé. Pour des matériaux covalents, des électrons manquants sont synonymes de ruptures de liaison. Normalement, le processus d'ionisation est suivi par une désexcitation. Si le temps nécessaire à la désexcitation est grand ($\gg 10^{-13}$ s), le gain d'énergie correspondant à l'excitation de l'atome peut être suffisant pour déplacer l'atome ionisé hors de son site (Cazaux, 1995). Dans ce cas, l'excitation électronique conduit à la formation d'un défaut ponctuel de type paire de Frenkel.

La radiolyse n'est pas efficace dans les matériaux métalliques et dans les semi-conducteurs. Pour les métaux, le temps de relaxation est extrêmement court, inférieur à 10^{-15} s). Pour les semi-conducteurs, l'excitation se traduit par la création d'une paire électron-trou d'énergie voisine de celle de la bande interdite (quelques eV), insuffisante par rapport à l'énergie de déplacement. Dans le cas des isolants, l'énergie moyenne des paires électron-trou est bien souvent supérieure à l'énergie de liaison, d'où la possibilité de créer des défauts électroniques stables. C'est le cas du verre SiO_2 , où la recombinaison d'une paire électron-trou (énergie de 15 eV) peut conduire à la création d'une lacune d'oxygène (Douillard et Duraud, 1996).

(ii) Processus de désexcitation par cascade Auger dans les isolants

Les mécanismes Auger sont fortement probables (Cazaux, 1995 ; 1996 et 1999). A la suite d'une cascade Auger, des électrons sont manquants dans la bande de valence

des atomes ionisés. Typiquement, deux trous apparaissent dans la bande de valence des atomes de la première ligne de la classification périodique et il peut exister quatre trous pour les éléments de la deuxième ligne. Dans les cristaux plus ou moins ioniques, cela se traduit localement par une charge anormalement positive.

(iii) Explosion coulombienne et mécanismes de Knotek-Feibelman

La création de défauts du fait des interactions ionisantes a été mise en évidence dans de nombreuses études sur les oxydes, comme SiO_2 et Al_2O_3 (Feibelman et Knotek, 1978) ou MgO (Humphreys et al., 1990). L'explication la plus courante est le mécanisme complexe de Knotek-Feibelman (1978) qui met en jeu un mécanisme Auger interatomique (Figure II-6a) mais d'autres mécanismes Auger peuvent aussi se produire (Figure II-6b). En ce qui concerne les anions (ici O^{2-}), quel que soit le mécanisme de désexcitation, les transitions nécessaires à la désexcitation conduisent à l'apparition d'un ion oxygène positif (O^+ ou O^{2+}). Les interactions électrostatiques entre un ion anormalement chargé et son voisinage ont été modélisées par Fleischer, Price et Walker (1965 et 1967) pour expliquer la sensibilité des isolants aux phénomènes d'excitation électronique. D'après ce modèle, les atomes ionisés subissent une répulsion électrostatique, la répulsion coulombienne, qui les éjecte de leurs sites. L'ion oxygène anormalement chargé est entouré de cations (Si^{4+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , ...) et subit donc une très forte répulsion électrostatique qui l'éjecte de son site. On retrouve alors dans le sillage de la particule ionisante incidente une grande quantité de paires de Frenkel.

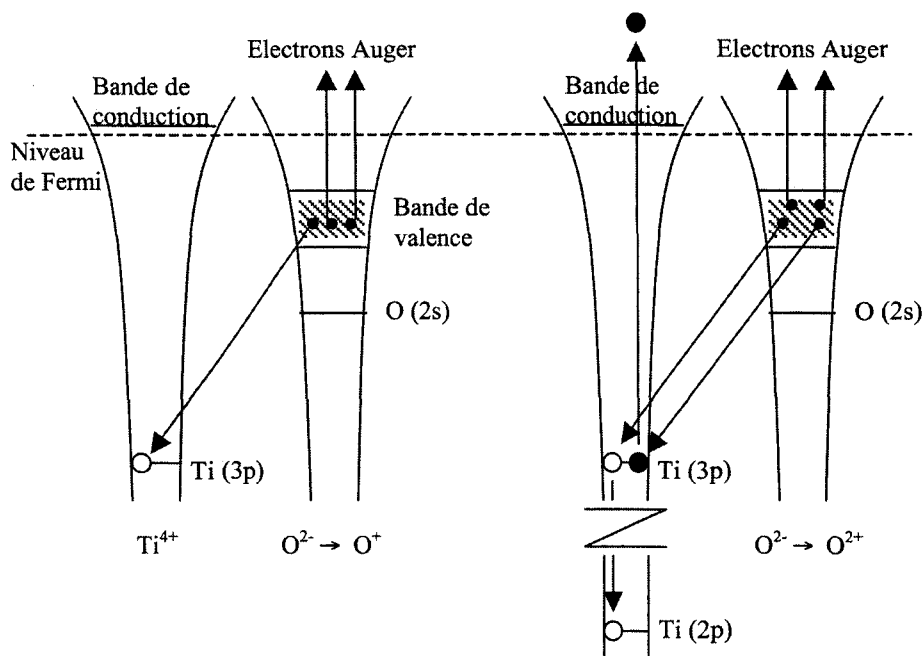


Figure II-6 : (a) Modèle de Knotek-Feibelman dans TiO_2 faisant intervenir un mécanisme d'émission Auger. La désexcitation du Ti se fait par une transition Auger interatomique avec passage d'un électron de la bande de valence de O vers le niveau 3p de Ti. Dans le même temps, deux autres électrons Auger sont éjectés de la bande de valence conduisant à l'apparition d'un ion O^+ . (b) Autre mécanisme Auger probable. Une cascade impliquant des niveaux plus profonds se produit lors de la désexcitation avec la perte de 4 électrons de l'oxygène et le passage de O^{2-} à O^{2+} (d'après Cazaux, 1995).

4.2 Diffusion sous irradiation

Le résultat des interactions primaires lors des irradiations ioniques ou électroniques est le déplacement d'une grande quantité d'atomes dans les matériaux. Cela se traduit donc par une augmentation de la diffusion (Weber et al., 1998 dans des céramiques sous irradiation ionique). Outre le déplacement élémentaire direct, l'augmentation de la concentration en défauts ponctuels de type Frenkel permet aussi une augmentation de la diffusion à basse température (Zinckle, 1997 et 1999).

Expérimentalement, l'augmentation de la diffusion peut être mise en évidence par la désorption atomique sous irradiation (Berger et al., 1987 ; Jbara et al., 1995 pour les alcalins ; Cazaux, 1996).

Pour les phénomènes d'irradiation ionisante sur des isolants, un corollaire macroscopique de la désorption des éléments mais aussi des électrons éjectés est l'apparition d'un champ électrique à la surface des matériaux. La diffusion sous champ électrique est donc fortement probable. Cela concerne surtout les matériaux isolants soumis à un faisceau électronique (Cazaux, 1995).

4.3 Transformation de phase sous irradiation

Les changements de structure (amorphisation, transformation de phase, cristallisation) dépendent fortement du matériau irradié.

4.3.1 Amorphisation

L'amorphisation sous irradiation a surtout été mise en évidence lors d'irradiation ionique. Les cascades de déplacement qui se produisent à la fin du parcours des ions sont responsables de la création de poches amorphes. Ces poches, dans lesquels tous les atomes ont bougé, ont perdu la structure cristalline initiale. L'accumulation des poches ou le recouvrement des domaines amorphes conduit ensuite à une amorphisation complète du matériau (Wang et al., 1993 et 1999 ; Eby et al., 1996 ; Meldrum et al., 1996 et 1999 ; Gong et al., 1998).

Pour les irradiations électroniques, l'amorphisation ne fait pas intervenir des cascades de déplacement. En effet les défauts créés sont localisés et sont des paires de Frenkel. Par exemple, l'amorphisation du quartz sous irradiation électronique est un phénomène connu et largement étudié (Hobbs et Pascucci, 1980 ; Laermans, 1986 ; Douillard et Duraud, 1996). L'accumulation de défauts d'oxygène dans le quartz conduit

à une perte de connectivité des tétraèdres SiO_4 . Lorsque la concentration de lacunes d'oxygène est trop élevée, la structure cristalline s'écroule.

4.3.2 Cristallisation

L'irradiation ionique ou électronique peut dans certains matériaux produire de nouvelles structures ou permettre la cristallisation de matériaux initialement amorphes (Meldrum et al., 2000). Les mécanismes associés à la formation de ces nouvelles structures proviennent à la fois de l'augmentation de la diffusion et de l'apparition de domaines ségrégués ou fortement concentrés en défauts (Wang et al., 2000a).

Sous irradiation ionisante, Wang et al. (1999) ont montré qu'il y avait une décomposition de $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (un polymorphe haute pression de la fayalite de structure spinelle) en nanocrystallites de magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) et en une phase amorphe riche en silice. De même, le zircon métamicte (c'est à dire amorphisé sous irradiation) tend à se décomposer en cristallites de ZrO_2 dans une phase amorphe de SiO_2 (Meldrum et al., 1998). Pour ces auteurs, la radiolyse du matériau est expliquée par la rupture des liaisons les plus faibles et le réarrangement des atomes dans des configurations plus stables. C'est aussi la radiolyse qui explique la formation de bulles et la volatilisation de certains éléments (F, Cl et P) suivi de la cristallisation de CaO dans des fluor-apatites amorphes (Cameron et al., 1992 ; Meldrum et al., 1997). Enfin, la radiolyse des verres est aussi mise en évidence par l'apparition de bulles d'oxygène (Hall et al., 1976 sont les premiers à révéler l'apparition de bulles d'oxygène dans des verres irradiés avec des électrons) et peut conduire dans d'autres cas à une recristallisation du verre (Devanathan et al., 1998).

CHAPITRE III

Techniques Expérimentales

Ce chapitre décrit la méthodologie expérimentale et les techniques de caractérisation que nous avons utilisées. Nous présentons tout d'abord la méthode adoptée pour répondre aux questions de ce travail. Nous décrivons ensuite les techniques d'irradiation que nous avons utilisées. Enfin, nous expliquons comment les caractérisations structurales et chimiques des échantillons irradiés ont été réalisées.

1 Méthodologie expérimentale

1.1 Echantillons

Pour cette étude, nous avons sélectionné les échantillons en fonction des observations infrarouge et du cycle de la poussière silicatée. La famille des silicates fait partie des phases réfractaires les plus abondantes du fait de l'abondance cosmique des éléments qui les composent. Les silicates peuvent être soit sous forme amorphe soit sous forme cristalline. Un des objectifs de cette thèse étant l'étude des transitions de phase sous irradiation, nous retrouvons parmi nos échantillons des silicates cristallins de type olivine ou pyroxène et des échantillons de verre silicaté.

1.1.1 Nature des silicates analogues sélectionnés

Les principales caractéristiques structurales et chimiques des échantillons sont rassemblées dans le tableau III-1. Tous les échantillons sont riches en magnésium avec peu ou pas de fer. Nous avons utilisé une olivine de San Carlos (Arizona) de composition $Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$. Le pyroxène naturel choisi est de composition $Mg_{0,75}Fe_{0,25}SiO_3$. Le verre de composition $MgSiO_3$ a été synthétisé en mélangeant des poudres de SiO_2 et de MgO . Le tout a été fondu à $1750^\circ C$ avant d'être trempé avec une grande vitesse de refroidissement pour éviter la cristallisation.

	Olivine	Pyroxène	Verre
Origine	San Carlos (Arizona)	Echantillon naturel	Synthèse
Composition chimique	$Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}SiO_3$	$MgSiO_3$
Nature	Monocristal	Monocristal	Verre
Structure	orthorhombique	orthorhombique	
Groupe spatial	Pbnm	Pdca	-
Paramètres de maille	$a = 4,75 \text{ \AA}$	$a = 18,31 \text{ \AA}$	
	$b = 10,20 \text{ \AA}$	$b = 8,93 \text{ \AA}$	-
	$c = 5,98 \text{ \AA}$	$c = 5,23 \text{ \AA}$	

Tableau III-1 : Caractéristiques structurales et chimiques (pour les éléments majeurs) des échantillons utilisés pour cette étude.

1.1.2 Géométrie des échantillons pour les irradiations

La taille des poussières interstellaires est typiquement de quelques centaines de nanomètres. Ces poussières de petites tailles présentent un fort rapport surface/volume qui les rend particulièrement sensibles à l'irradiation. Les dégâts d'irradiation se produisent souvent dans les premiers nanomètres. La fraction volumique de matière concernée augmente considérablement pour des poussières de petite taille. De plus, les modifications chimiques sous irradiation proviennent de mécanismes de désorption qui sont renforcés par la proximité des surfaces. Or la réalisation de grains de petite taille et leur manipulation n'est pas chose facile.

(i) Utilisation de lames ultra-minces

Plutôt que d'utiliser des poudres, nous avons préféré utiliser des échantillons ultra-minces biseautés. Il s'agit de lames minces de microscopie électronique en transmission. En bord de biseau, nous trouvons des zones avec beaucoup de surface pour

des épaisseurs très faibles. On a donc un rapport S/V comparable à celui des poussières. Avec ce type d'échantillon, nous espérons reproduire le comportement de poussières.

La réalisation des échantillons est une étape délicate mais que les microscopistes connaissent bien. Ce type d'échantillon combine plusieurs avantages : la facilité de manipulation, l'adéquation avec les techniques d'observation en MET, une géométrie simple qui souligne le rôle des surfaces avec un rapport S/V comparable à celui de poussières interstellaires mais qui peut aussi, par sa simplicité, permettre de décorrélérer les phénomènes physiques liés aux irradiations. Localement, l'échantillon peut être assimilé à un film mince à faces parallèles, ce qui facilite les mesures de microanalyse.

(ii) Réalisation des échantillons

La préparation de nos échantillons se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, une tranche de matière (d'épaisseur inférieure au millimètre) est amincie mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 20 ou 30 μm et polie. A ce stade, l'amincissement mécanique devient impossible et les lames sont déposées sur un support de MET, le plus souvent une grille de Cu. Avec ce support, elles sont plus facilement manipulables. Nous utilisons ensuite un amincissement sous bombardement d'ions primaires pour terminer d'éroder la surface de l'échantillon. Cet usinage est réalisé à l'aide d'un amincisseur ionique GATAN, constitué de deux canons émettant des ions Ar^+ accélérés sous une tension de 5 keV. Le courant total est de 1 mA. Avec un angle d'incidence pour les ions Ar^+ faibles (15°), la lame est alors percée d'un trou à bords minces (Figure III-1). Ce sont ces zones minces, près du biseau, qui seront par la suite étudiées en microscopie électronique en transmission.

Les lames ainsi préparées sont ensuite irradiées. Avant de détailler, les procédures d'irradiation, précisons que nos échantillons, principalement des silicates, sont électriquement isolants. Pour éviter les phénomènes de charge lors de l'observation en MET, il faut recouvrir les échantillons d'un film de carbone évaporé sous vide.

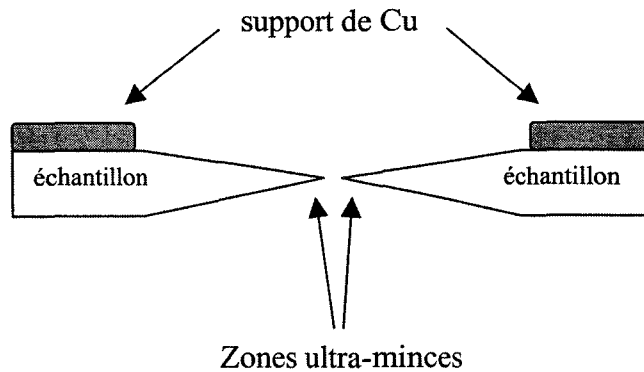


Figure III-1 : Coupe schématique de l'échantillon après bombardement d'Ar⁺.

1.2 Spécificité des irradiations

La nature des irradiations dépend des environnements (interstellaires ou circumstellaires) où réside la poussière.

Dans le milieu interstellaire, la propagation des ondes de choc de supernovae se traduit par une irradiation ionique basse énergie avec principalement des ions H⁺ et He⁺ (Demyk et al., 2000). Nous avons simulé ces irradiations avec des ions He⁺ de relativement basse énergie. Les énergies des ions sont comprises entre 4 et 50 keV. La fluence (c'est à dire le nombre de particules) maximale utilisée est de 10¹⁸ ions/cm².

Contrairement à l'irradiation du MIS, dans les environnements circumstellaires et autour des étoiles jeunes, l'émission radio gyrosynchrotron implique l'accélération de particules avec des énergies parfois supérieures au MeV. Le spectre en énergie des particules émises est donc positionné vers les hautes énergies. Ces particules peuvent enfin être de natures très variées (ions lourds, photons X, ions légers et électrons). Lors de ces irradiations, du fait de leurs énergies, les particules vont interagir de manière ionisante avec la poussière. Nous avons choisi de simuler ces irradiations avec des électrons de 0,3 MeV. Ces électrons sont directement comparables avec les particules émises par les étoiles jeunes et d'un point de vue pratique, ils sont disponibles dans notre

microscope électronique. Enfin, il est à noter que l'irradiation se fait sur lames ultraminces et que par conséquent, nous ne considérons pas les effets d'implantation des électrons dans la matière.

1.3 Objectifs des observations

Le but de ce travail étant de quantifier les évolutions de structure et de composition chimique sous irradiation, les observations doivent porter à la fois sur la caractérisation des microstructures et sur la quantification des dégâts chimiques. De plus, l'échelle nanométrique des modifications structurales et chimiques sous irradiation nécessite des techniques de caractérisation microscopiques. Notre choix s'est porté sur la microscopie électronique en transmission couplée à un système de microanalyse chimique (META) et la technique de spectroscopie des photoélectrons (XPS).

2 Irradiation des lames minces

Les irradiations, qu'elles soient électroniques ou ioniques, ont été réalisées directement sur les lames minces de microscopie électronique.

2.1 Irradiation électronique

2.1.1 Descriptif des expériences d'irradiation électronique

Les électrons que nous utilisons sont ceux délivrés par un microscope électronique en transmission. Ils sont accélérés sous une tension de 300 kV. Les irradiations sont conduites à température ambiante, *in-situ*, dans le microscope. Le faisceau d'électrons est focalisé sur les zones ultra-minces de l'échantillon (figure III-2). L'irradiation *in-situ* est très souple et permet de choisir précisément la zone à irradier. De plus, la focalisation et le courant primaire peuvent être adaptés selon le type d'expérience à réaliser, ce qui permet de balayer une large gamme de flux électronique.

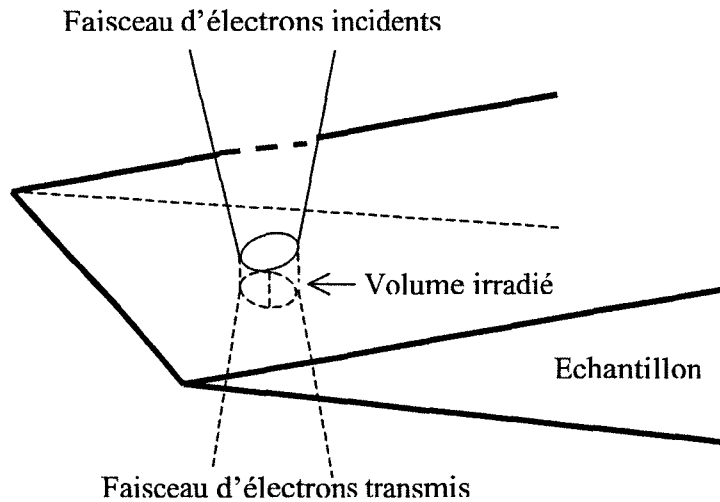


Figure III-2 : Vue en perspective de l'échantillon de MET. Le faisceau d'électrons est focalisé sur une zone fine, délimitant un volume cylindrique de matière irradiée.

2.1.2 Mesure du flux électronique

Le flux électronique sur l'échantillon dépend du courant primaire du faisceau électronique et du diamètre de focalisation.

(i) Mesure du courant primaire

En l'absence de cage de Faraday, on mesure le courant de fuite issu de l'écran du microscope lorsque le faisceau n'interagit pas avec l'échantillon. Le courant d'écran (noté SC pour « Screen Current ») est donné par l'expression suivante :

$$SC = \frac{W}{t}$$

où W est une constante (calibrée par Philips, dans notre cas) et t est le temps d'exposition photographique délivré par le microscope. La constante W tient compte de la correction des électrons rétro-diffusés sur l'écran (de l'ordre de 30%).

(ii) Surface de focalisation et densité de courant

Connaissant la surface de focalisation S , on obtient la densité de courant en calculant le rapport SC / S exprimé en $A.cm^{-2}$. Comme $1A = 6,25 \cdot 10^{18} e.s^{-1}$, on obtient une expression de flux électronique en $e.cm^{-2}.s^{-1}$. En faisant varier la taille de sonde depuis le micromètre jusqu'à quelques nanomètres et avec un courant primaire de l'ordre du nano-ampère, on peut faire varier le flux entre 10^{14} et $10^{21} e.cm^{-2}.s^{-1}$.

2.2 Irradiations ioniques

Ces irradiations ont été réalisées au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) d'Orsay (Université Paris-Sud). Les échantillons sont irradiés sous incidence normale par un faisceau d'ions (5 mm^2 de section) qui balaye de manière homogène la surface des lames minces. Les irradiations sont conduites à température ambiante et sous vide (pression résiduelle de 10^{-7} mbar). Pour minimiser les éventuels effets de charge et pour éviter l'échauffement de l'échantillon, la densité de courant a été maintenue en dessous de $9 \mu A/cm^2$, ce qui correspond à un flux de $5,6 \cdot 10^{13}$ ions. $cm^{-2}.s^{-1}$. Plusieurs échantillons ont été irradiés dans ces conditions avec des ions He^+ d'énergies 4, 10 ou 50 keV et des fluences totales variant de $5 \cdot 10^{15}$ à 10^{18} ions/ cm^2 (voir le tableau IV-1).

Pour permettre l'analyse par XPS (voir dans ce chapitre la partie sur la spectroscopie des photoélectrons), des irradiations He^+ ont aussi été réalisées sur des échantillons massifs (surface préalablement polie). Les irradiations (toujours en incidence normale) ont été conduites dans une chambre de préparation attachée au bâti du spectromètre (Laboratoire de catalyse de Lille, USTL). Le canon à ions, de type cathode froide AG5000 (VG Scientific) fonctionnait à 4 keV. La pression d'hélium a été maintenue à 10^{-6} mbar et la mesure du courant pour un diamètre de faisceau de 6 mm était de $50 \mu A$, soit un flux de 10^{14} ions. $cm^{-2}.s^{-1}$.

3 Microscopie Electronique en Transmission Analytique (META)

Le microscope électronique en transmission est un outil particulièrement adapté à l'observation et à la caractérisation microstructurale des échantillons. Nous avons principalement travaillé avec un MET Philips CM30. La source d'illumination est un canon à électrons (filament en LaB₆) générant un faisceau monocinétique accéléré sous une tension de 300 kV. Le microscope est constitué d'une succession de lentilles électromagnétiques dont les positions sont fixes et les distances focales ajustables. La caractérisation des échantillons a été effectuée par imagerie conventionnelle (en champ clair) et par diffraction électronique en aire sélectionnée.

3.1 Diffraction et imagerie électronique

3.1.1 Diffraction électronique

A un faisceau d'électrons accélérés, on peut associer une onde électronique de longueur d'onde λ . Avec des valeurs de λ de 0,0014 nm (pour des électrons de 300 keV), l'onde électronique est susceptible d'être diffractée par les réseaux cristallins. Ce phénomène est bien illustré par la diffraction d'un faisceau d'électrons parallèle tombant sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance interréticulaire d_{hkl} . Le faisceau incident faisant un angle θ_i avec la famille de plans (hkl) sera diffracté si $\theta_i = \theta_B$, θ_B étant l'angle vérifiant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta_B = n \lambda$$

En diffraction électronique, il faut toujours prendre en compte le faisceau transmis puisque les échantillons de MET sont fins. Ce faisceau fait un angle de $2\theta_B$ avec le faisceau diffracté (figure III-3). Toutes les orientations incidentes qui vont satisfaire à la loi de Bragg vont donner lieu au phénomène de diffraction.

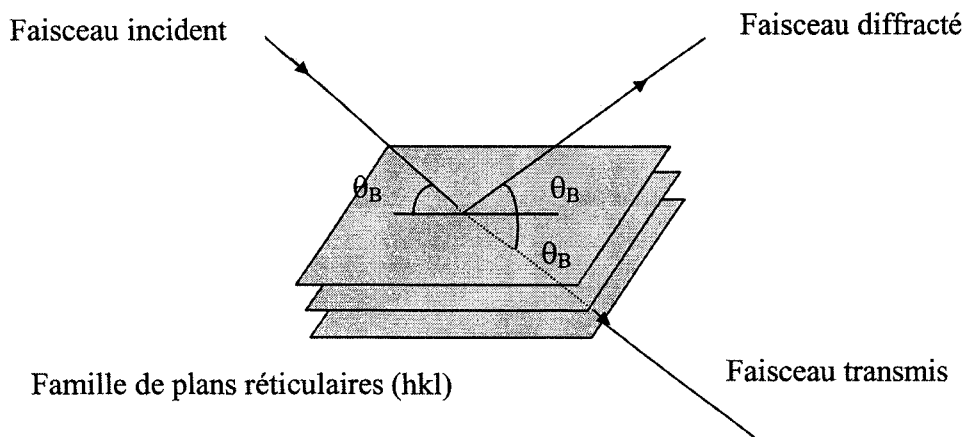


Figure III-3 : Réflexion sélective de Bragg sur une famille de plans réticulaires (hkl).

La diffraction en aire sélectionnée (ou SAED pour Selected Area Electron Diffraction) est obtenue avec un faisceau incident parallèle. Grâce au diaphragme de sélection d'aire placé dans le plan image du microscope, il est possible de choisir la zone diffractante.

Le faisceau d'électrons arrive parallèlement à l'axe du microscope. Supposons que l'échantillon soit orienté de telle manière qu'une famille de plans réticulaires soit en position exacte de Bragg, une partie du faisceau va être diffractée et l'autre transmise. L'angle entre les faisceaux vaut $2\theta_B$. Les deux faisceaux convergent dans le plan focal pour donner un cliché de points (figure III-4). Le diaphragme de sélection d'aire, placé dans le plan image, permet de choisir la zone diffractante en ne laissant passer que les électrons provenant d'une zone donnée de l'échantillon. Pour un échantillon monocristallin, le cliché de diffraction est donc un cliché de points. Dans le cas de polycristaux de même nature, orientés de manière aléatoire, la superposition des différents clichés de diffraction conduit à une figure de diffraction constituée d'anneaux concentriques.

Dans le plan focal, les taches (ou les anneaux) correspondants aux faisceaux transmis et diffractés sont distantes de :

$$D_{hkl} = f \tan(2\theta_B) \approx f 2\theta_B$$

où f est la distance focale de l'objectif.

Sur l'écran du microscope, cette distance est exprimée en fonction de la longueur de caméra L du microscope selon :

$$D_{hkl} \approx 2 L \theta_B$$

Or, $\lambda \approx 2d_{hkl} \theta_B$ d'après la loi de Bragg, ce qui entraîne :

$$d_{hkl} D_{hkl} = \lambda L = C$$

C est appelée constante du microscope. Il s'agit d'une constante de diffraction qui ne dépend que des conditions expérimentales.

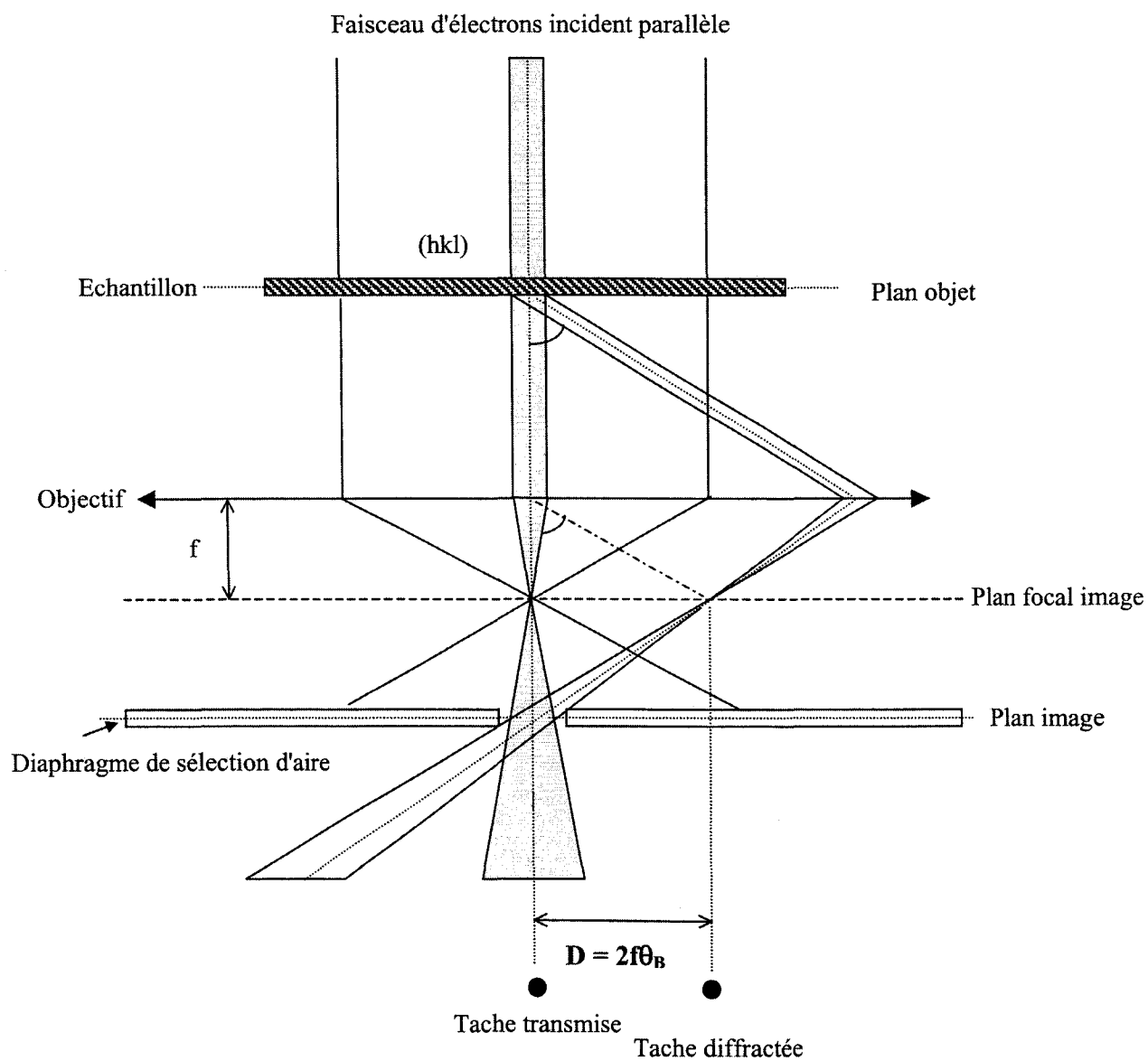


Figure III-4 : Trajet des électrons dans le cas de la diffraction en aire sélectionnée. Cas où une famille de plans est en position exacte de Bragg. Pour des raisons de simplicité, seule la lentille objectif est représentée. De même, l'échantillon est supposé plan et horizontal. D'après Morniroli (1998).

Pour indexer les clichés de diffraction électronique, nous mesurons D_{hkl} sur les clichés. La constante C étant calibrée ($C=29,73 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ pour le MET Philips CM30 à une longueur de caméra de 155 cm), il ne reste plus qu'à appliquer $d_{hkl}D_{hkl} = C$ pour trouver la distance interréticulaire d_{hkl} . Cette distance est ensuite comparée à celles établies dans des tables cristallographiques pour retrouver les indices des plans (hkl) correspondants. La diffraction électronique permet l'identification des structures cristallines ainsi que l'orientation du cristal par rapport au faisceau d'électrons. L'absence de taches de diffraction et la présence d'un halo diffus sur le cliché révèlent une structure amorphe.

3.1.2 Imagerie conventionnelle

Le contraste de diffraction est obtenu en isolant le faisceau transmis ou un faisceau diffracté à l'aide du diaphragme présent dans le plan focal image de la lentille objectif. Selon le positionnement du diaphragme, on distinguera plusieurs modes de travail en imagerie.

L'imagerie en champ clair est obtenue lorsque le diaphragme objectif sélectionne le faisceau transmis. Les zones qui ne diffractent pas apparaissent alors claires sur l'image. Inversement, les zones qui diffractent se révèlent sombres. Pour l'imagerie en champ sombre, le diaphragme de contraste est placé autour d'un faisceau diffracté. Cette fois, seules les zones qui diffractent selon la direction du faisceau choisi apparaissent claires sur fond sombre.

Dans ce travail, nous avons majoritairement réalisé l'étude des microstructures par imagerie en champ clair. Outre le contraste de diffraction, il existe aussi un contraste de diffusion. Celui-ci n'est significatif que dans le cas des échantillons amorphes. Il provient de la diffusion des électrons par les atomes du matériau. La masse du noyau d'un atome définit un certain pouvoir diffuseur. Ainsi, les électrons sont plus diffusés par les atomes lourds. La présence d'un diaphragme de contraste centré sur le faisceau transmis empêche une grande partie des électrons diffusés de participer à la formation de

l'image. A épaisseur égale, les zones de densité plus forte apparaissent donc plus sombres sur une image en champ clair.

3.2 La microanalyse EDS

La microanalyse EDS permet l'analyse chimique d'un échantillon avec une très bonne résolution spatiale. Le principe de la microanalyse est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon. L'analyse EDS quantitative sur lame mince est au cœur de ce travail et est développée dans cette section.

3.2.1 L'émission de photons X

Les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons des atomes de l'échantillon et lorsqu'un atome est ionisé, une désexcitation radiative très rapide se produit. Un électron des couches supérieures de l'atome rejoint la couche inoccupée d'énergie inférieure. Afin de conserver un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie (ou la longueur d'onde) de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé car les électrons d'un atome donné sont sur des niveaux d'énergie bien spécifiques. Le spectre d'émissions X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon analysé. La loi de Moseley permet en première approximation d'obtenir une caractérisation des différents atomes par un spectre d'émission dans la gamme des rayons X. Ce spectre est en fait constitué d'un fond continu (le Bremsstrahlung), ayant pour origine le freinage des électrons incidents par le champ coulombien des noyaux atomiques, et de pics contenant la signature atomique (figure III-5).

L'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres des échantillons et la petite taille de sonde électronique (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) confèrent à la microanalyse en MET une grande résolution spatiale avec un volume d'analyse limite de $10^{-6} \mu\text{m}^3$.

Les photons X émis sont analysés par spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersive Spectroscopy ; EDS). La chaîne de mesure est composée d'un détecteur semi-conducteur qui recueille les photons X et qui transmet l'information à un analyseur multicanal qui classe les photons détectés en fonction de leur énergie.

3.2.2 Instrumentation

Pour le microscope Philips CM30 du Centre Commun de Microscopie Electronique de l'USTL, jusque très récemment, la diode du détecteur était un semi-conducteur en germanium (Figure III-6). Le microscope était équipé d'une microanalyse EDS de type NORAN-VOYAGER. La diode en germanium était protégée par une fenêtre ultra-fine. La plupart des analyses présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec ce détecteur. L'utilisation d'une fenêtre ultra-fine permet la détection avec une bonne sensibilité de photons peu énergétiques tels que les photons X caractéristiques de l'oxygène (niveau K, énergie 523 eV). Depuis peu, un nouveau détecteur Noran, équipé d'une diode en silicium a été installé sur le microscope. Quelque soit la nature du semi-conducteur, si un photon X pénètre la diode, il crée des paires électrons-trous (e-h) en cédant une énergie égale à celle de création d'une de ces paires (3 eV pour une diode germanium). Le nombre n de paires (e-h) est donc proportionnel à l'énergie du photon incident selon la relation,

$$E_X = n \times E_c$$

avec E_X l'énergie du photon X incident, E_c l'énergie de formation d'une paire e-h.

Sous l'application d'une différence de potentiel aux bornes du semi conducteur, les paires e-h induisent un courant électrique d'intensité proportionnelle à l'énergie du photon incident. Ce signal est amplifié puis classé par l'analyseur multicanal. L'analyseur comptabilise le nombre de photons détectés en fonction de leur énergie, ce qui permet d'obtenir un spectre d'intensité (Figure III-5). Le spectre d'intensité (ou nombre de coups détectés) est fonction de l'énergie des photons incidents, donc fonction de la composition chimique de l'échantillon.

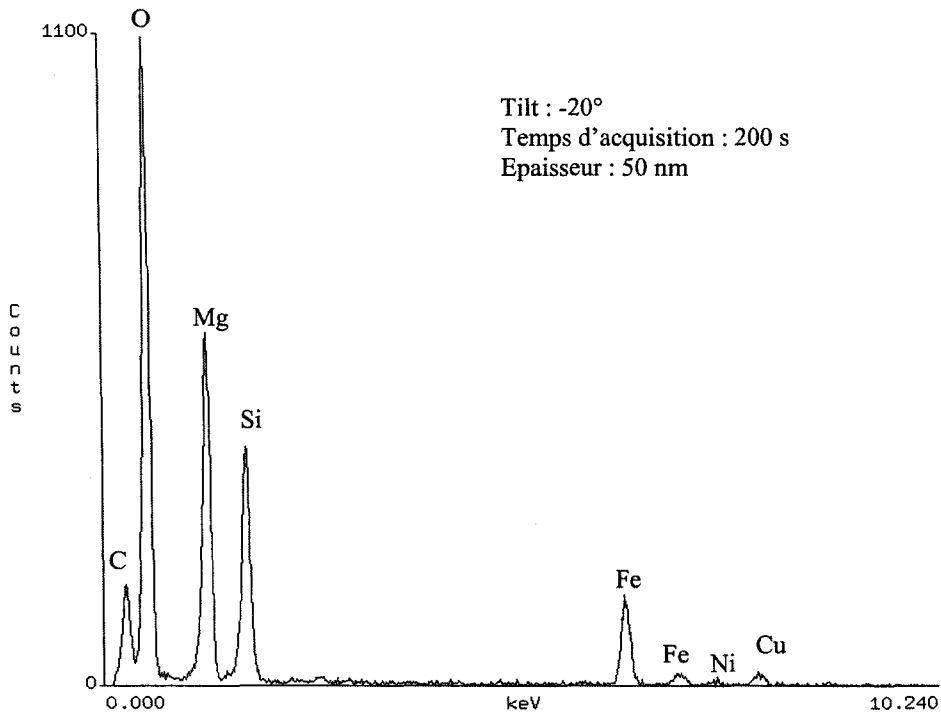


Figure III-5 : Exemple de spectre de microanalyse EDS (échantillon d'olivine). En abscisses, on retrouve l'énergie des photons X détectés. Les ordonnées représentent le nombre de photons comptés (nombre de coups « counts »).

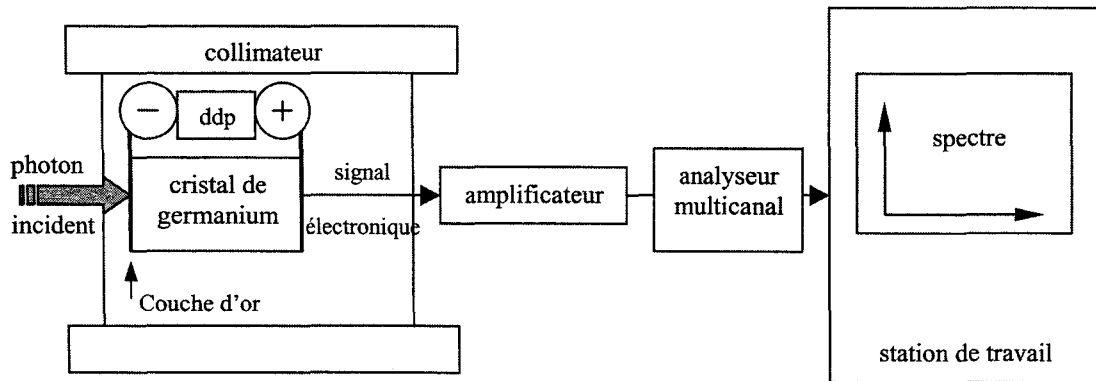


Figure III-6 : Principe de la chaîne de mesure.

3.2.3 Le traitement des spectres : l'analyse quantitative

Le traitement des spectres consiste dans un premier temps à identifier les raies formant le spectre. Cette opération, appelée analyse qualitative, est assurée par le logiciel VANTAGE v1.4.1 qui compare les raies caractéristiques du spectre avec des raies de référence issues de l'analyse d'échantillons standards. La forme des raies et leur positionnement en énergie identifient l'élément analysé. La quantification en elle-même repose ensuite sur la mesure de l'intensité des différentes raies. Le calcul de l'intensité se fait par addition des différents canaux constituant la raie. Pour chaque élément identifié, le logiciel livre alors une valeur d'intensité donnée en nombre de coups (unité « counts » sur la figure III-5).

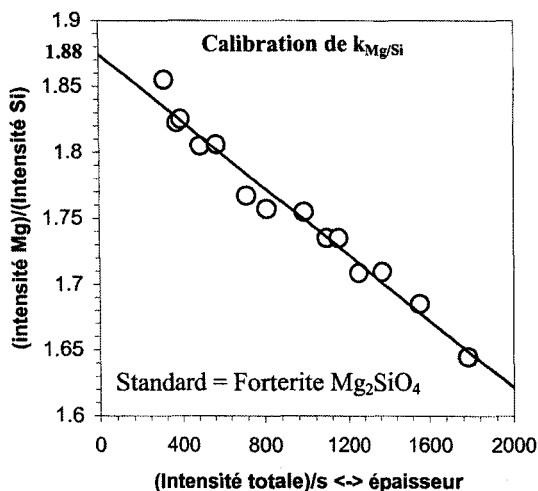
Pour obtenir une analyse quantitative, il faut alors tenir compte de facteurs correctifs en particulier pour la sensibilité de la chaîne de mesure aux différents éléments et pour l'absorption des photons X dans l'échantillon (Cliff et Lorimer, 1975 ; Champness et al., 1982 ; Van Cappellen, 1990 ou encore Williams et Carter, 1996). La microanalyse EDS quantitative détermine des concentrations relatives C_A/C_B selon la relation :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{abs} \times k_{A/B} \times \frac{I_A}{I_B}$$

avec C_A et C_B les concentrations respectives en éléments A et B. I_A et I_B sont les intensités détectées pour les deux éléments. k_{abs} est le facteur d'absorption et $k_{A/B}$ est le facteur de sensibilité de l'élément A par rapport à l'élément B. L'élément B de référence est le silicium, puisqu'il est présent dans la totalité des échantillons que nous étudions.

(i) Détermination des facteurs de sensibilité du détecteur

Les facteurs de sensibilité, encore appelés k-facteurs, sont des constantes dont dépend directement la qualité de l'analyse. Ils permettent de corriger principalement deux sources d'erreur : la différence d'émissivité des atomes et la sensibilité de la chaîne de détection aux fréquences d'émission des atomes. Au LSPES, ils sont déterminés par la méthode de Van Cappellen (1990), « The parameterless correction method in X-ray microanalysis » et régulièrement contrôlés. La détermination des facteurs de sensibilité s'effectue avec des échantillons de composition connue et homogène (par exemple SiO_2 , pour déterminer la sensibilité de O par rapport à Si). La méthode consiste à mesurer des rapports d'intensité I_X/I_{Si} pour diverses épaisseurs d'échantillon (sans aucune correction d'absorption). Ces rapports sont ensuite tracés en fonction de l'intensité totale détectée (c'est à dire de la somme I_X+I_{Si}). La courbe extrapolée à intensité totale nulle donne alors une valeur de I_X/I_{Si} à épaisseur nulle. En effet, en microanalyse EDS, le nombre de coups détectés est aussi fonction de l'épaisseur. L'extrapolation à $I = 0$ traduit bien le cas de l'épaisseur nulle (et $k_{\text{abs}} = 1$). Connaissant la composition de l'échantillon analysé, la détermination de $k_{X/\text{Si}}$ est alors immédiate avec $k_{X/\text{Si}} = (C_X/C_{\text{Si}}) / (I_X/I_{\text{Si}})_{\text{ep}=0}$. Un exemple de détermination de k-facteur est donné figure III-7.



$$(C_{\text{Mg}}/C_{\text{Si}}) / (I_{\text{Mg}}/I_{\text{Si}})_{\text{ep}=0} = k_{\text{Mg/Si}}$$

$$\text{soit } k_{\text{Mg/Si}} = 2 / 1,88 = 1,06$$

Figure III-7 : Détermination du facteur de sensibilité $k_{\text{Mg/Si}}$.

Les standards suivants ont été utilisés : SiO₂ (O), Mg₂SiO₄ (Mg) et Fe₂SiO₄ (Fe). Les valeurs obtenues sont les suivantes, $k_{O/Si} = 1,11 \pm 0,03$; $k_{Mg/Si} = 1,06 \pm 0,02$ et $k_{Fe/Si} = 1,37 \pm 0,04$.

Par rapport aux coefficients de Cliff-Lorimer (1975), la méthode de Van Cappellen est plus précise. En effet, Cliff et Lorimer (1975) déterminent un coefficient à épaisseur la plus faible possible alors que l'extrapolation permet ici de corriger tous les effets d'épaisseur. Par contre, cela nécessite un courant de faisceau électronique quasi constant de manière à relier l'épaisseur de l'échantillon directement à l'intensité totale détectée. Elle nécessite aussi l'enregistrement d'une série de mesure alors qu'une seule mesure suffit pour la méthode de Cliff-Lorimer. Expérimentalement, cela nécessite donc de s'assurer que l'émission du filament du microscope est stable dans le temps. Cette dernière condition est contrôlée par des mesures régulières de l'intensité électronique.

(ii) Facteurs d'absorption et correction d'épaisseur.

Les échantillons analysés ne sont pas infiniment fins et il faut tenir compte de l'absorption des photons X dans l'échantillon pour corriger les valeurs d'intensité. L'amplitude de la correction d'absorption est directement fonction de l'épaisseur de la zone analysée comme indiqué sur la figure III-8. Cette absorption est d'autant plus forte que l'énergie du photon est faible. Les éléments légers de type O, Na ou encore Mg sont donc particulièrement sensibles à ce phénomène. Basé sur le modèle géométrique de Champness et al. (1982), l'intensité I_X des photons est fonction de l'épaisseur de l'échantillon puisque cette épaisseur est en relation directe avec la distance d'absorption e (voir figure III-8). Si I_0 représente l'intensité initiale émise, alors l'intensité détectée est :

$$I_X = I_0 \exp[-\mu\rho e]$$

avec e la distance d'absorption (reliée à l'épaisseur de la zone analysée), μ le coefficient d'absorption linéique (fonction de l'énergie et de la composition chimique de l'échantillon) et enfin ρ la densité de l'échantillon.

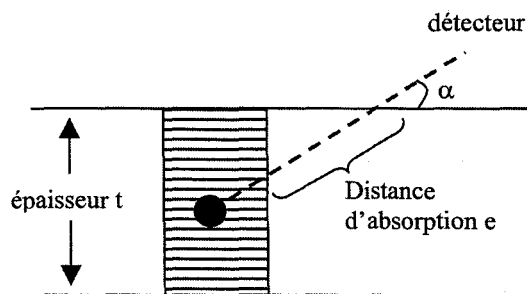


Figure III-8 : Modèle géométrique utilisé pour le calcul d'absorption (Champness et al., 1982).

La densité de l'échantillon étant connue, les coefficients d'absorption sont calculés par itérations successives par le logiciel VANTAGE. Il suffit de déterminer l'épaisseur de la zone analysée pour obtenir les bons coefficients d'absorption et ainsi quantifier précisément les analyses.

Une connaissance précise de l'épaisseur de zone analysée est donc un paramètre fondamental pour la quantification. Nous avons utilisé la méthode de correction d'absorption proposée par Van Cappellen et Doukhan (1994) pour des oxydes stœchiométriques. Cette méthode nécessite un détecteur qui présente une forte sensibilité à l'oxygène. En effet, la raie d'émission O_K est souvent fortement absorbée et la concentration correcte est donc fortement dépendante de l'épaisseur. Par la méthode de Van Cappellen et Doukhan (1994), l'épaisseur est déduite des spectres de microanalyse par comparaison des intensités de l'oxygène avec celles des autres cations. L'idée de base repose sur l'électroneutralité des échantillons d'où son application réservée aux cristaux ioniques stœchiométriques. Cela amène à des résultats précis et reproductibles, en accord avec les règles d'occupation des sites cationiques dans les silicates par exemple. Enfin cette méthode présente le gros avantage de ne pas nécessiter la mesure directe de l'épaisseur.

3.2.4 La chrono-spectroscopie EDS

Lors de ce travail, nous avons développé la chrono-spectroscopie EDS pour suivre en temps réel l'évolution chimique de nos échantillons sous irradiation. Il s'agit d'observer l'évolution en fonction du temps d'un spectre localisé sur une zone de l'échantillon (sonde fixe). Une approche de ce type permet de détecter et de quantifier les modifications chimiques sous irradiation électronique. Nous l'avons donc utilisé lors des irradiations électroniques *in-situ* (chapitre V) mais aussi lors de l'analyse chimique d'échantillons irradiés avec des ions (pour s'affranchir des éventuels dégâts d'irradiation lors de l'analyse, voir le chapitre IV). Cela a nécessité un protocole précis, détaillé dans les paragraphes qui suivent, pour l'obtention de compositions chimiques instantanées (et non cumulées) en fonction du temps d'irradiation.

(i) Principe

Durant une expérience d'irradiation, une série de spectres EDS est consécutivement enregistrée sans jamais arrêter l'acquisition. Pratiquement, nous démarrons l'acquisition de la microanalyse dès que la sonde est positionnée sur la zone à étudier. Nous avons développé une routine informatique spécifique. Il s'agit d'un code d'acquisition programmé en langage Korn Shell (compatible avec les systèmes d'exploitation UNIX) que nous avons ajouté à notre logiciel classique d'analyse. Le rôle de ce programme supplémentaire est d'enregistrer différents spectres à différents temps d'irradiation. Les intervalles de temps entre deux acquisitions peuvent être ajustés selon les conditions expérimentales de flux et d'épaisseur d'échantillon. Le temps séparant deux acquisitions peut aussi évoluer au cours de l'irradiation, en prenant par exemple des intervalles de temps très courts au début de l'expérience, qui vont aller en augmentant jusqu'à la fin d'expérience.

(ii) Quantification de la série de spectres enregistrés

Quand une expérience d'irradiation électronique prend fin, nous recueillons alors une série de spectres (parfois plusieurs centaines). Chaque spectre enregistré cumule le nombre de coups comptés par le détecteur depuis le tout début de l'expérience. Or, nous voulons qu'un spectre donne la composition chimique de l'échantillon juste à l'instant où il a été enregistré. Il faut donc soustraire deux à deux les spectres de la série: le spectre numéro n est soustrait au spectre $n+1$, donnant un nouveau spectre $(n+1)'$ qui correspond cette fois au spectre réel détecté durant l'intervalle de temps $t_n - t_{n+1}$. Ce nouveau spectre $t_{(n+1)'}$ donnera la composition de l'échantillon au temps $t_n + (t_{n+1} - t_n)/2$ d'irradiation.

Les spectres ainsi retravaillés donnent l'évolution de l'intensité des différents photons X détectés au cours de l'irradiation. La quantification nécessite de corriger ces valeurs d'intensités en tenant compte des coefficients k -facteurs et k_{abs} . Compte tenu du nombre de spectres à étudier, nous avons aussi développé une quantification automatisée des données. Ce traitement informatique tient compte à la fois des facteurs de sensibilité de notre microanalyse et des coefficients d'absorption. L'évolution de l'intensité totale de photons X détectés corrige de manière continue l'épaisseur de zone analysée en appliquant la loi de proportionnalité entre épaisseur et nombre de photons comptés.

4 La spectroscopie des photoélectrons, l'analyse XPS

Pour notre étude, nous avons aussi eu recours à l'analyse de surface (après irradiation ionique) par XPS.

4.1 Principe de base

Sous l'effet d'un rayonnement X, un niveau électronique d'un atome peut être excité. En effet, si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison du niveau, il y a éjection d'électrons de ce niveau avec une énergie caractéristique. On parle

alors de photoélectrons. Si l'énergie des photoélectrons est suffisante, ces derniers peuvent s'échapper de la surface (ils perdent une énergie correspondante au travail d'extraction de surface). La collecte de ces photoélectrons permet l'analyse chimique de l'échantillon. L'énergie des photoélectrons leur procure un libre parcours moyen dans la matière de quelques dizaines d'angströms (Eberhart, 1989). La spectroscopie des photoélectrons (XPS pour X-ray photoelectron spectrometry) est donc une technique d'analyse des surfaces, même si l'analyse quantitative est rendue délicate par l'extrême sensibilité des photoélectrons à l'état de surface d'un échantillon. Cette technique, permettant la mesure des niveaux d'énergie de liaison électronique, a historiquement amélioré la connaissance des structures fines des atomes et se révèle un outil performant pour l'étude des liaisons chimiques.

4.2 Instrumentation

Les analyses XPS ont été réalisées au Laboratoire de Catalyse de Lille. Nous avons utilisé un spectromètre de type ESCALAB 220XL (Thermo VG Scientific). Le rayonnement primaire est fourni par un tube à rayon X. Une source d'aluminium ($Al_{K\alpha} = 1486,6$ eV) est utilisée comme anticathode avec une puissance appliquée de 300 W. Les photoélectrons sont collectés depuis une aire de 5 mm de diamètre. L'échantillon, placé dans la chambre d'analyse, se trouve dans un vide de 10^{-9} torr pour éviter la diffusion des photoélectrons par les molécules d'air ou la contamination de la surface à analyser.

4.3 Analyse chimique des surfaces

Les données collectées lors des analyses sont directement traitées par le logiciel Eclipse Software (de VG Scientific) après soustraction de la ligne de base (Shirley, 1972). Les rapports atomiques sont calculés à partir de l'aire normalisée des pics d'XPS selon la formule :

$$A_{Norm} = \frac{A_{peak}}{T(E) \times \Lambda(E) \times \sigma}$$

σ représente la section efficace d'excitation du niveau considéré (Scofield, 1976). $T(E)$ représente le facteur de transmission du spectromètre et $\Lambda(E)$ le libre parcours moyen des électrons. Pour des matériaux inorganiques, $\Lambda(E)$ est fonction de l'énergie selon la relation $\Lambda(E) \approx k \times E^{0,77}$ (Wagner et al., 1980 ; Tamuna et al., 1993).

L'échelle en énergie de liaison est calibrée avec les niveaux $Au_{4f7/2}$ (84 eV), $Cu_{2p3/2}$ (932.7 eV) et $Ag_{3d5/2}$ (368.3 eV). Le pic Auger Mg $KL_{23}L_{23}$ (1180.4 eV en énergie cinétique) a été utilisé comme référence interne (en cas d'effet de charge important durant l'analyse) pour analyser les surfaces d'olivine.

Lors de l'analyse chimique, la précision à attendre sur les concentrations est relativement moyenne de l'ordre de 20-30%.

CHAPITRE IV

Evolution microstructurale et chimique des silicates sous irradiation ionique

Dans le but de tester l'hypothèse d'une amorphisation des silicates dans les ondes de choc de supernovae, une série d'échantillons a été irradiée avec des ions He^+ de basse énergie. Ce chapitre rassemble les résultats obtenus et présente une interprétation des évolutions microstructurales et chimiques. L'implication des résultats d'un point de vue astrophysique sera discutée dans le chapitre VI.

1 Conditions expérimentales

Les minéraux sélectionnés pour les irradiations ioniques sont des monocristaux d'olivine et de pyroxène terrestres. Il s'agit d'une olivine de San Carlos (Arizona) de composition $\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_4$ et d'un pyroxène de composition $\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{SiO}_3$ (tableau III-1). Rappelons que les échantillons irradiés sont des lames ultraminces de MET (figure IV-1). Le rapport surface sur volume (S/V) au bout du biseau est tout à fait comparable au rapport S/V de poussières interstellaires.

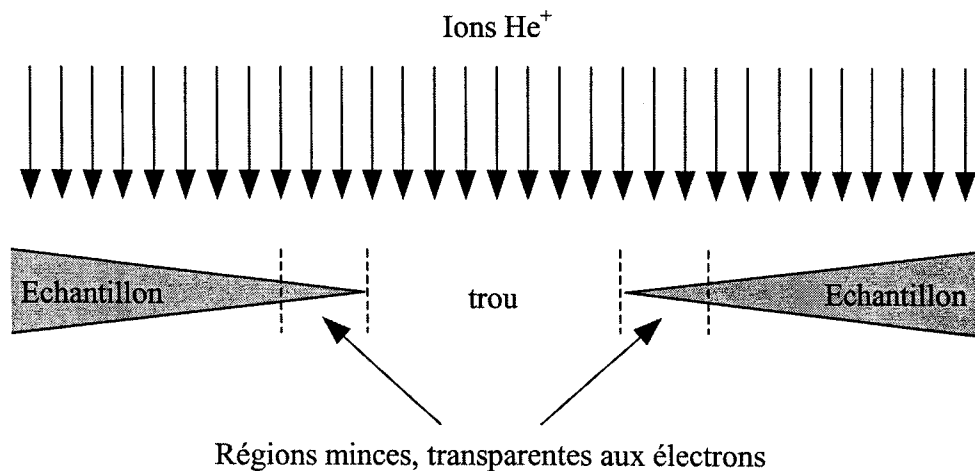


Figure IV-1 : Configuration expérimentale des irradiations de lames minces. On retrouve la géométrie de l'échantillon de MET avec sa forme biseautée.

1.1 Irradiations avec des ions He⁺

Les lames minces ont été irradiées en incidence normale avec des ions He⁺ (figure IV-1). Les ions sont accélérés à 4, 10 ou 50 keV avec des fluences dans l'intervalle $5 \cdot 10^{15} - 10^{18}$ He⁺/cm². Le tableau IV-1 résume les conditions expérimentales utilisées pour chaque échantillon.

Minéral	Echantillon	Type d'échantillon	Conditions d'irradiation	
			Energie (keV)	Fluence (ion/cm ²)
Olivine	β0	Lame mince	Non irradié	-
Olivine	β1	Lame mince	4	$5 \cdot 10^{15}$
Olivine	β2	Lame mince	4	10^{16}
Olivine	β3	Lame mince	4	$5 \cdot 10^{16}$
Olivine	β4	Lame mince	4	10^{17}
Olivine	β5	Lame mince	4	$5 \cdot 10^{17}$
Olivine	β6	Lame mince	4	10^{18}
Olivine	β7	Massif	4	10^{17}
Olivine	β8	Lame mince	10	10^{18}
Olivine	β9	Lame mince	50	10^{18}
Olivine	β10	Coupe transverse	10	$6 \cdot 10^{15}$
Pyroxène	β11	Lame mince	10	10^{18}
Pyroxène	β12	Lame mince	4	$5 \cdot 10^{16}$
Pyroxène	β13	Lame mince	4	10^{17}
Pyroxène	β14	Lame mince	4	$5 \cdot 10^{17}$
Pyroxène	β15	Lame mince	4	10^{18}

Tableau IV-1 : Résumé des expériences d'irradiations menées avec des ions He⁺. L'échantillon massif d'olivine β7 a été utilisé pour les caractérisations en XPS. Les lames minces irradiées ont été étudiées en MET. Les échantillons d'olivine ont été pré-orientés avec l'axe [010] parallèle au faisceau d'ions incidents. L'échantillon β10 est une lame mince de MET réalisée en section transverse à partir d'un échantillon massif irradié à 4 keV.

1.2 Caractérisation des échantillons irradiés

Après irradiation, les échantillons utilisés pour la caractérisation en MET ont été recouverts d'une mince couche de carbone (environ 10-20 nm d'épaisseur) pour éviter les effets de charge sous le faisceau électronique.

Les microanalyses ont été réalisées en mode balayage (STEM) avec une densité de courant électronique faible et en utilisant des fenêtres d'analyse parallèles au bord pour minimiser le plus possible les possibles dégâts d'irradiation électronique. Les éventuelles évolutions de composition sous le faisceau ont été suivies par chrono-spectroscopie. Trois spectres EDS ont été enregistrés en chaque lieu d'analyse pour suivre l'évolution de la composition apparente avec le temps. La vraie composition est ensuite obtenue par extrapolation au temps zéro d'irradiation électronique. Des précautions ont donc été prises pour limiter et quantifier les effets d'irradiation électronique, même si en général, ces corrections additionnelles de composition étaient peu significatives.

L'analyse chimique de l'échantillon massif d'olivine ($\beta 7$) a été effectuée par XPS, donnant accès à la composition chimique de l'extrême surface (30 à 50 Å). De plus, l'analyse XPS permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques après irradiation.

2 Etude des échantillons irradiés

Les résultats qui vont suivre portent principalement sur les expériences d'irradiation des olivines. Un dernier paragraphe sera consacré aux pyroxènes, avec en particulier l'étude de l'échantillon $\beta 11$.

2.1 Evolution microstructurale de l'olivine

Les échantillons β_1 et β_2 irradiés à 4 keV, avec des fluences respectives de $5 \cdot 10^{15}$ et 10^{16} ions/cm², ressemblent beaucoup à l'échantillon de référence (β_0). Sur les micrographies de MET de ces deux échantillons, on retrouve les contrastes cristallins avec des lignes de Bragg. Ils se particularisent néanmoins par la présence de petits défauts qui confèrent à l'échantillon un aspect de « peau d'orange » (figure IV-2).

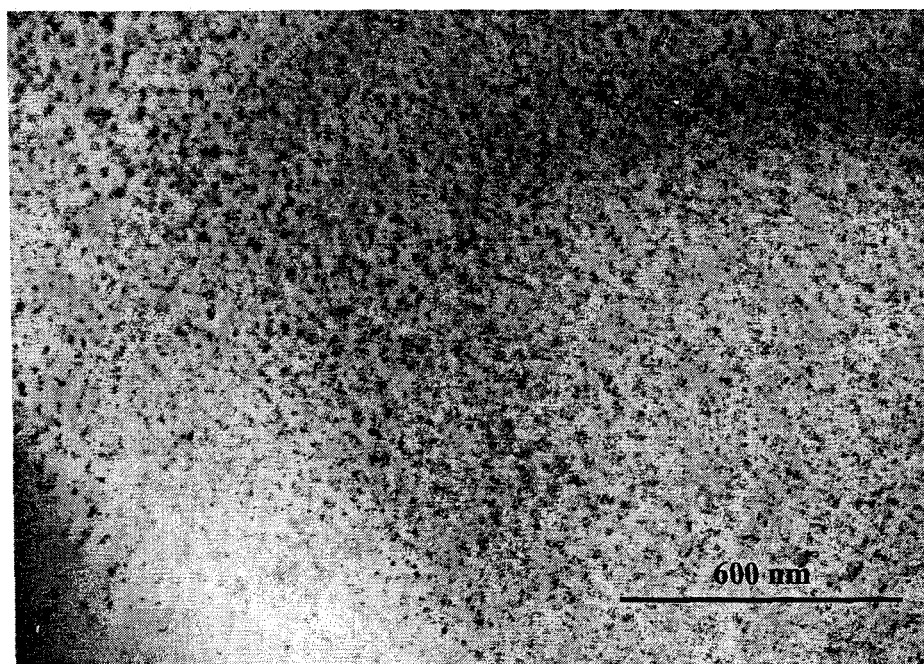


Figure IV-2 : Micrographie en champ clair de l'échantillon d'olivine β_2 . L'apparition de nombreux défauts procure à l'échantillon un aspect de « peau d'orange ».

Les échantillons irradiés à des fluences plus élevées (au delà de $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm², les échantillons β_3 à β_6) présentent par contre des caractéristiques fort différentes. Dans les zones fines de l'échantillon (proches du trou, figure IV-3), il y a formation d'une bordure, facilement reconnaissable puisqu'elle ne contient pas de contours de Bragg quelle que soit l'orientation de l'échantillon. Cela suggère que la bordure est constituée de matière amorphe. La présence d'amorphe est confirmée par les clichés de diffraction qui montrent un anneau diffus caractéristique. Les mesures en microanalyse montrent que la bordure a une composition très proche de celle de l'olivine de départ. Des clichés de

diffraction réalisés sur les zones plus épaisses (en sombre sur la figure IV-3) indiquent la superposition d'un matériau amorphe au cristal d'olivine initial.

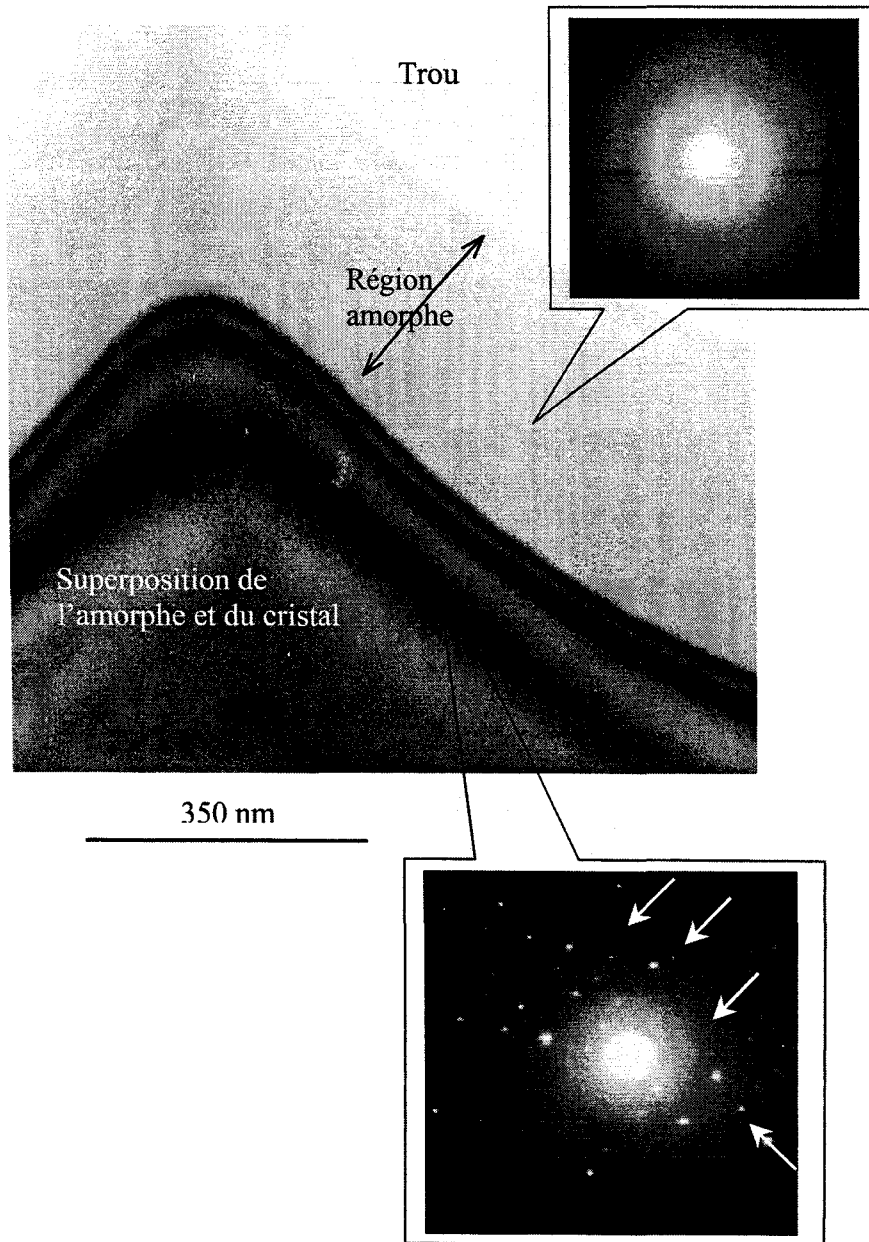


Figure IV-3 : Micrographie d'un échantillon d'olivine irradié (ici l'échantillon β_3 , irradié à 4 keV avec une fluence de $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm²). La bordure sans contraste correspond à la région amorphe (ce qui est confirmé par la diffraction électronique). On note ensuite dans les zones plus épaisses les franges sombres typiques d'un échantillon cristallin en position de Bragg. Dans ces zones, la diffraction électronique se caractérise par un halo diffus (provenant d'un matériau amorphe) et par un cliché de points caractéristique de l'olivine.

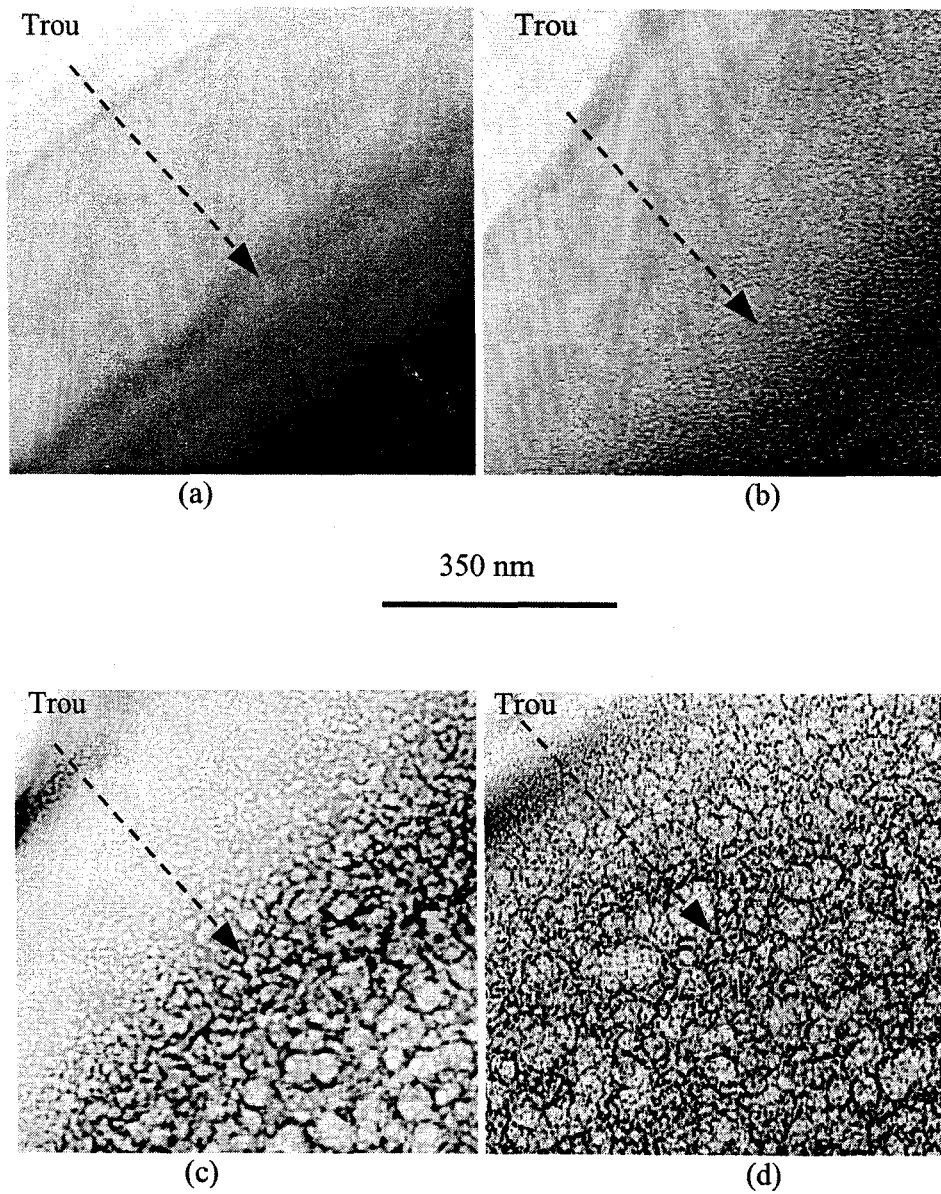


Figure IV-4 : Micrographie de MET en champ clair de quatre échantillons irradiés à 4 keV avec différentes fluences (a) $\beta 3 5 10^{16}$ ions/cm², (b) $\beta 4 10^{17}$ ions/cm², (c) $\beta 5 5 10^{17}$ ions/cm², (d) $\beta 6 10^{18}$ ions/cm². Sur ces photos, le coin supérieur gauche correspond au bord de l'échantillon et les flèches matérialisent l'augmentation d'épaisseur.

Un grand nombre de bulles ou de cavités (faiblement visibles compte tenu du grandissement de la figure IV-3 et de la faible fluence utilisée) sont aussi présentes dans les échantillons. La série d'irradiation à différentes fluences (de $\beta 1$ à $\beta 6$) permet de suivre l'évolution en taille des défauts. La densité de bulles ainsi que leur taille augmentent en fonction de la fluence (figure IV-4). Il existe quand même une zone très fine sans bulles aux extrémités des échantillons. La taille moyenne des bulles varie de quelques nanomètres pour les faibles fluences à plus de 100 nm pour les échantillons irradiés avec des fluences de $10^{18} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. On remarque aussi que dans l'olivine la forme des bulles est assez irrégulière (figure IV-5).

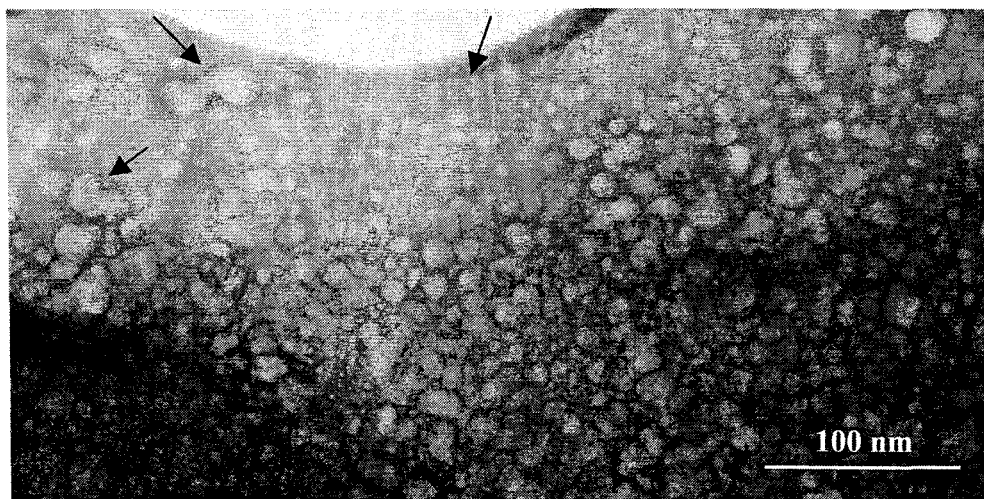


Figure IV-5 : Micrographie de MET en champ clair de l'échantillon $\beta 5$, irradié à 4 keV avec une fluence de $5 \cdot 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. On remarque que la forme des bulles n'est pas régulière.

Les deux caractéristiques des échantillons irradiés à 4 keV, la présence de matériau amorphe et l'apparition de bulles ou de cavités, se retrouvent sur les échantillons d'olivine irradiés avec des énergies plus fortes. Les figures IV-6a et IV-6b présentent des micrographies des échantillons $\beta 8$ et $\beta 9$ (irradiés à 10 et 50 keV). En comparant avec une irradiation à 4 keV, on remarque que la largeur de la zone amorphe est plus grande. Cela signifie que l'épaisseur de matériau amorphe augmente avec l'énergie utilisée. De même, les zones sans bulles sont beaucoup plus étendues.

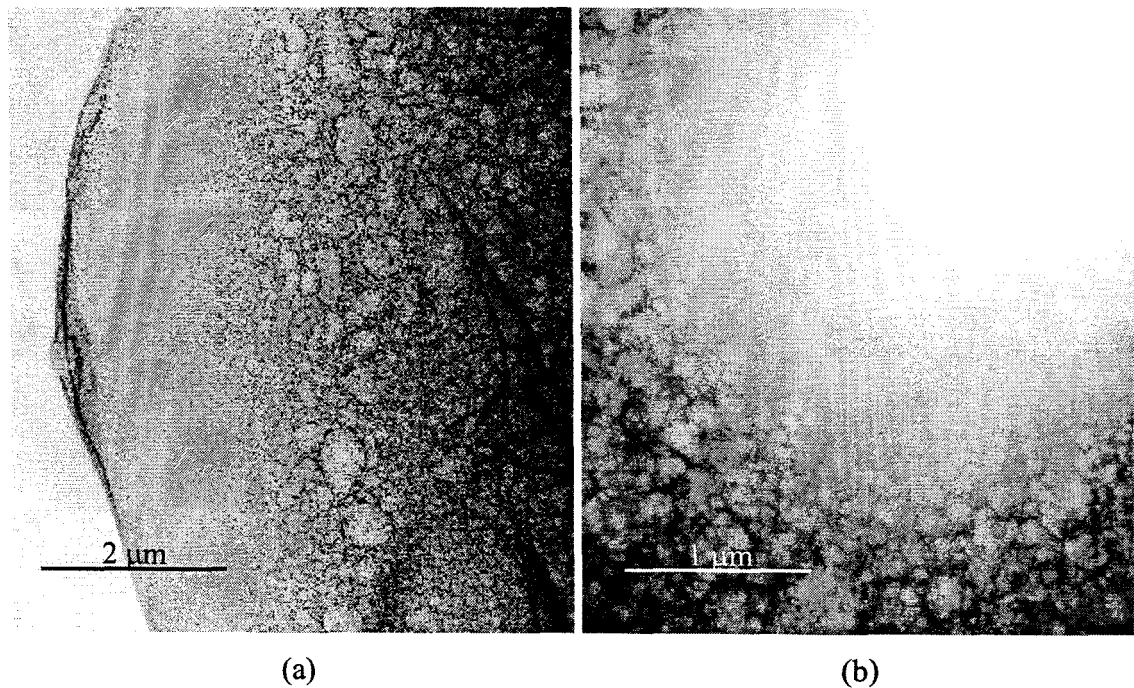


Figure IV-6 : Echantillons($\beta 8$ et $\beta 9$) irradiés à 10 keV (a) et 50 keV (b), fluence 10^{18} ions/cm². Par rapport aux irradiations 4 keV, la bordure sans bulles est plus étendue. Il s'agit des régions transparentes aux ions.

2.2 Evolution chimique de l'olivine

2.2.1 Profil de composition

Nous avons étudié la composition chimique de la bordure amorphe produite par l'irradiation. Pour cela, nous avons réalisé des profils de composition depuis le bord de l'échantillon jusque dans les zones épaisses. Les taches noires, présentes sur la figure IV-7, matérialisent l'endroit où la sonde électronique était positionnée. Elles proviennent d'une contamination de carbone lors des analyses individuelles.

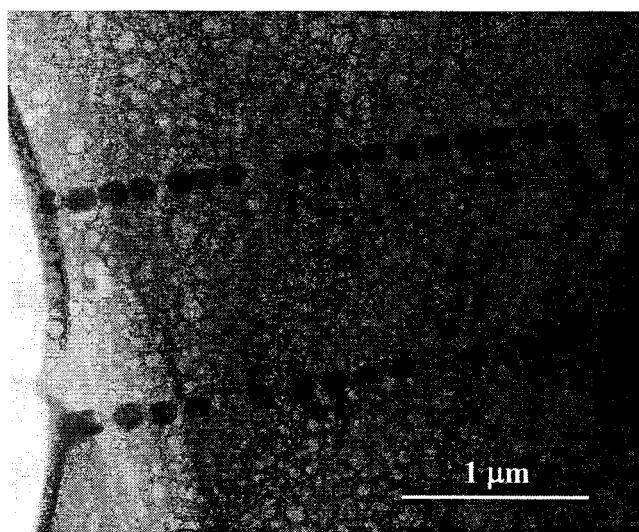


Figure IV-7 : Image de MET en champ clair de l'échantillon irradié $\beta 5$ après analyse EDS. Les taches noires visibles sur l'image (contamination) indiquent les lieux où les analyses ont été effectuées. Le profil est réalisé en partant du bord de l'échantillon jusque dans les zones épaisses cristallines à droite de la micrographie.

Le profil de composition correspondant à la figure IV-7 (échantillon $\beta 5$) est présenté figure IV-8. Sur cette figure, nous avons aussi tracé le profil de composition de l'échantillon de référence ($\beta 0$). Les deux profils ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales.

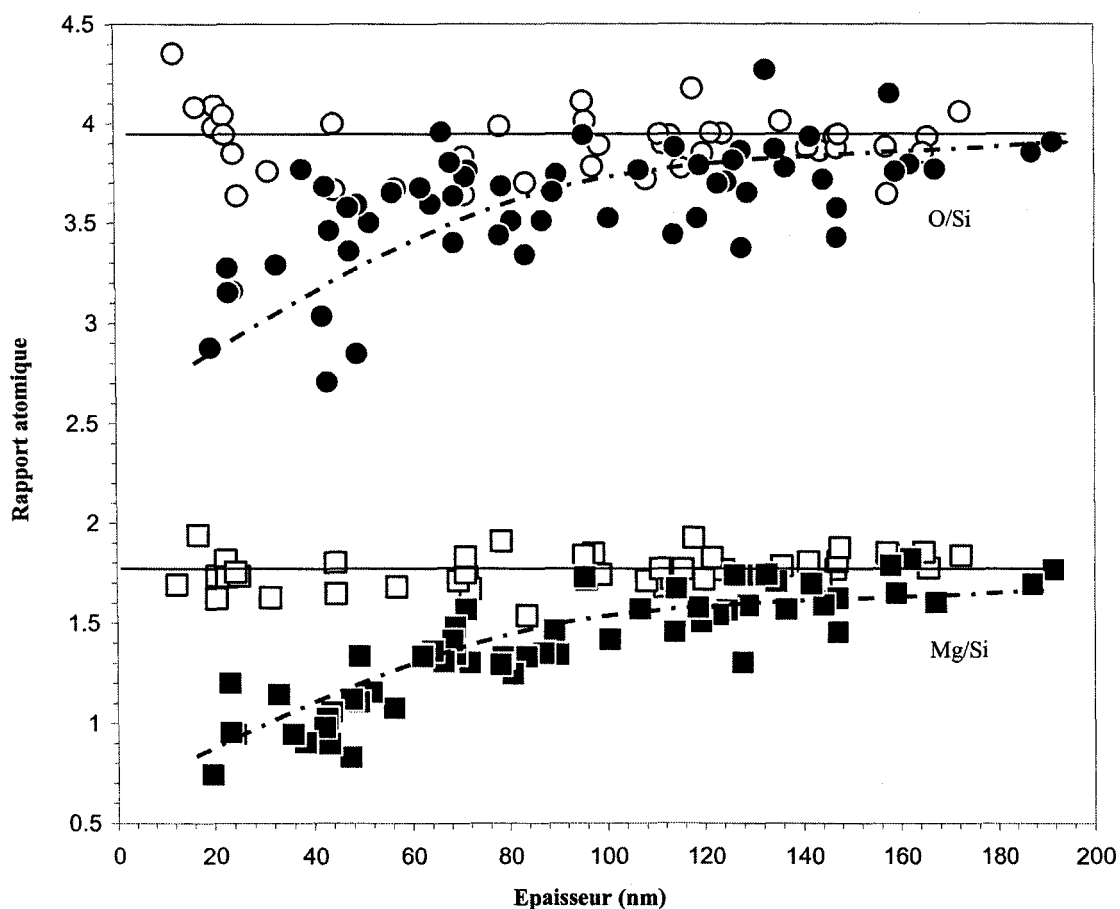


Figure IV-8 : Profil de composition chimique d'une olivine irradiée (β_5 , symboles pleins sur la figure) comparé à un profil similaire enregistré sur l'échantillon témoin (β_0 , symboles vides). Les rapports atomiques O/Si (○) et Mg/Si (□) sont tracés en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les courbes de tendance indiquent un fort fractionnement chimique dans les zones minces.

A ce niveau, il est important de se rappeler que la quantification en microanalyse EDS dépend fortement de l'épaisseur de la zone analysée. Les profils de composition chimique sont réalisés sur des échantillons biseautés, c'est à dire que le paramètre « épaisseur » varie en chaque point. La détermination de l'épaisseur de l'échantillon se fait habituellement en utilisant la méthode de Van Cappellen et Doukhan (1994). Or cette méthode est basée sur la stœchiométrie de l'échantillon. La stœchiométrie des zones les plus fines n'étant pas assurée (figure IV-8), nous avons dû développer une procédure spécifique pour contourner ce problème et obtenir l'épaisseur de la zone analysée avant

de quantifier les spectres EDS. Notre procédure expérimentale est surtout basée sur deux points : (i) l'échantillon irradié peut être instable et est susceptible d'évoluer sous le faisceau ; (ii) il faut déterminer précisément l'épaisseur de la zone analysée.

(i) Utilisation de la chrono-spectroscopie

Comme nous l'avons évoqué en début de chapitre, trois spectres consécutifs ont été enregistrés pour chaque point d'analyse. Ils permettent de corriger les évolutions de composition chimique pouvant se produire durant l'analyse. Si une correction est nécessaire, l'extrapolation de toutes les intensités détectées au temps $t = 0$ s d'analyse permet la détermination des intensités « vraies » initiales.

(ii) Détermination de l'épaisseur

La méthode de Van Cappellen et Doukhan (1994) permet la détermination de compositions précises pour des silicates. Or ici, cette méthode ne s'applique pas puisque la stoechiométrie de l'échantillon est incertaine. Néanmoins, nous l'avons utilisé pour déterminer une première valeur d'épaisseur que nous appelons T_{calc} . Ensuite nous avons tracé (figure IV-9) pour chaque spectre et chaque analyse l'intensité totale N de photons X détectés en fonction de cette épaisseur T_{calc} . Normalement, l'intensité totale N est directement proportionnelle à l'épaisseur du volume analysé. En traçant $N = f(T_{\text{calc}})$ comme sur la figure IV-9, on remarque la forte déviation de l'épaisseur calculée, ce qui traduit un écart à la stoechiométrie dans les régions fines.

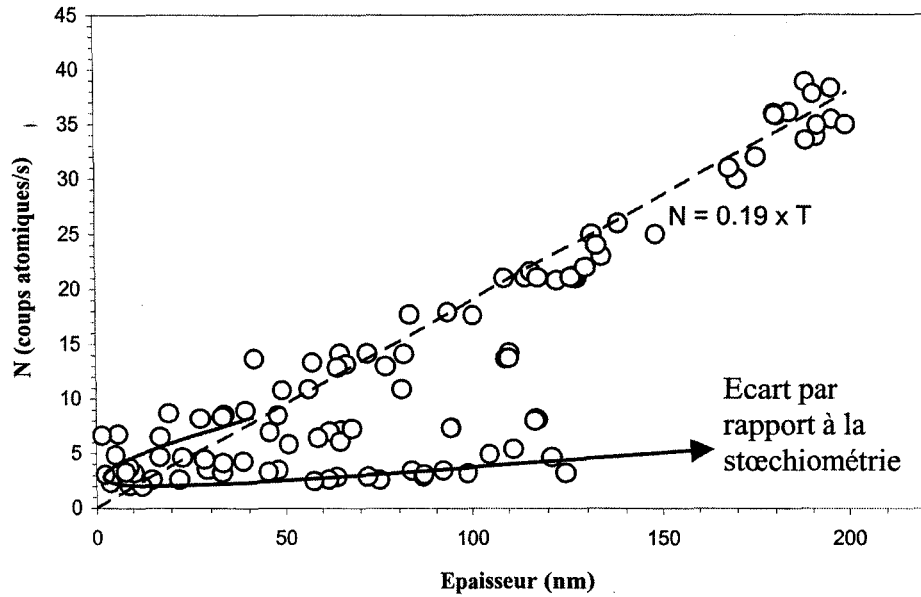


Figure IV-9 : Intensité totale de photons X détectés tracée en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Seules les valeurs les plus élevées d'épaisseur sont utilisées pour obtenir la relation entre l'intensité et l'épaisseur. Aux faibles intensités, l'épaisseur est déduite de la régression linéaire.

Ce type de graphique va nous permettre d'obtenir des valeurs d'épaisseurs. Dans les zones épaisses, la déviation par rapport à la stœchiométrie est négligeable. En effet, la proportion d'olivine non irradiée est importante et la composition globale de l'échantillon est proche de la composition olivine. La limite supérieure de la série de points est donc constituée de points qui ne sont pas affectés par la déviation de stœchiométrie. Le profil des épaisseurs « vraies » peut donc être recalculé à partir de ces points, il s'agit de la droite extrapolée sur la figure IV-9. Une fois l'épaisseur déterminée, les spectres sont quantifiés avec l'épaisseur T_{vraie} selon la procédure normale décrite au chapitre III.

2.2.2 Evolution des profils chimiques en fonction de la fluence

La figure IV-8 montre une évolution des rapports O/Si et Mg/Si. L'irradiation induit des modifications de composition importantes dans les zones minces. Initialement,

les rapports O/Si et Mg/Si étaient de 4 et 1,8. Après irradiation, ils tendent respectivement vers 3 et 1.

Au dessus d'une fluence de $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm², tous les échantillons présentent cette évolution chimique. Le fractionnement chimique est d'ailleurs de plus en plus marqué à mesure que la fluence augmente. La figure IV-9 présente les compositions atteintes à une épaisseur arbitraire d'échantillon (ici 30 nm) en fonction de la fluence d'héliums incidents pour une irradiation à 4 keV. Les données de la figure IV-10 sont extraites de profils comparables à celui de la figure IV-8.

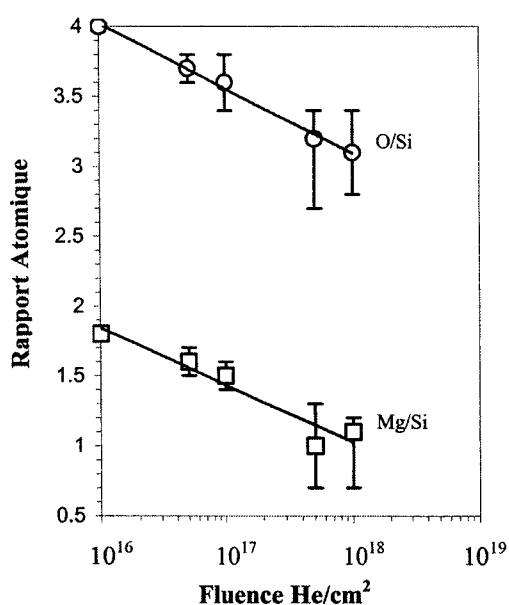


Figure IV-10 : Résultats des expériences d'irradiation à 4 keV (échantillons $\beta 3$, $\beta 4$, $\beta 5$, $\beta 6$). L'évolution des rapports O/Si et Mg/Si est tracée ici en fonction de la fluence. Les rapports atomiques sont ceux mesurés pour une épaisseur de 30 nm.

2.2.3 Evolution des profils chimiques en fonction de l'énergie

Pour une fluence donnée de 10^{18} ions/cm², nous pouvons aussi étudier l'effet de l'énergie de l'hélium incident (figure IV-11). Le profil de composition est d'autant plus marqué que l'énergie augmente (de 4 keV à 10 keV). Par contre, l'échantillon $\beta 9$, irradié

à 50 keV bien que possédant une large bordure amorphe, ne présente aucune variation de composition (figure IV-11).

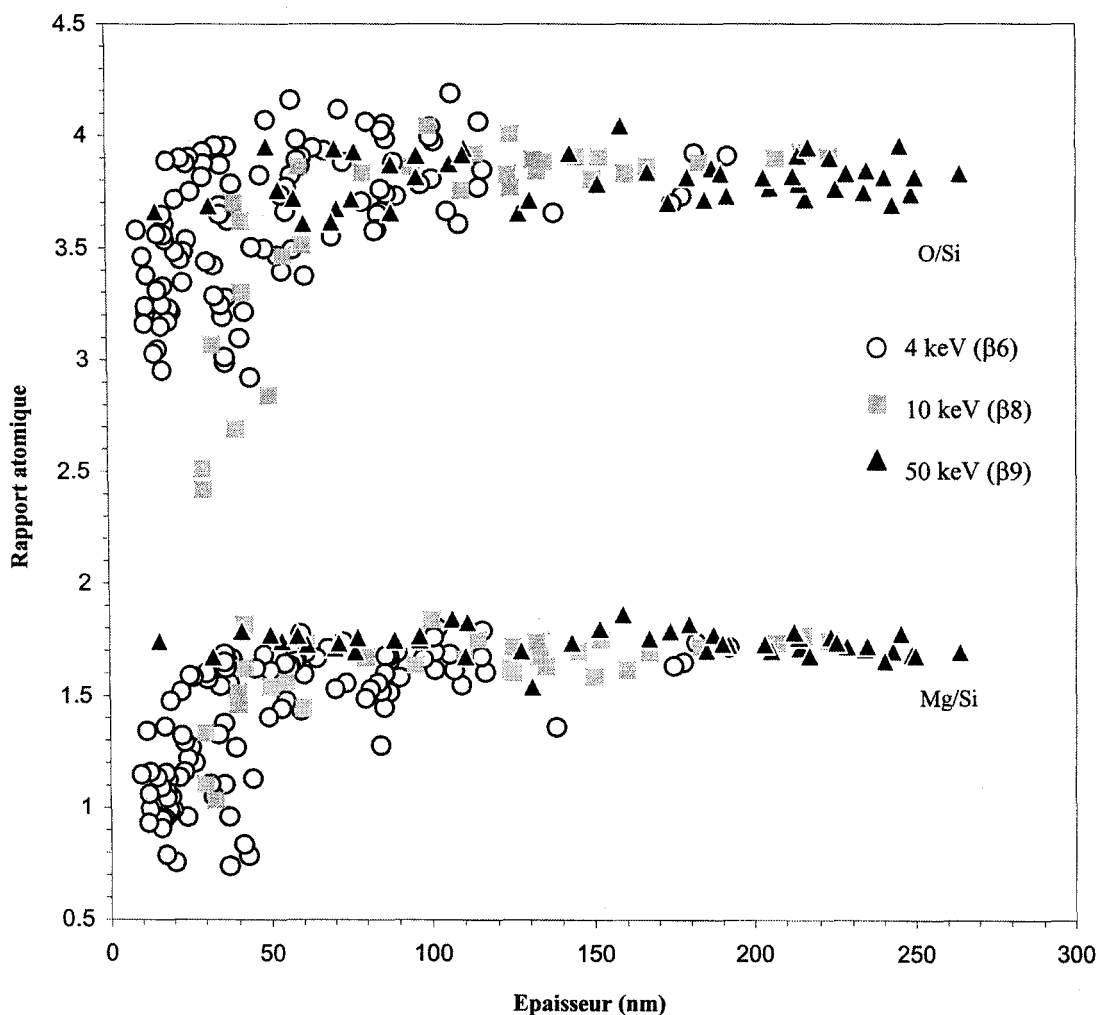


Figure IV-11 : Evolution des profils de composition pour trois énergies d'irradiation différentes, 4, 10 et 50 keV à la même fluence de 10^{18} ions/cm² (respectivement, échantillons β6, β8 et β9). On ne détecte pas de changements significatifs de composition après une irradiation à 50 keV.

2.3 Caractérisation par XPS de l'olivine irradiée

Les données XPS confirment les informations chimiques obtenues par META. En effet, les analyses XPS montrent qu'une irradiation avec des ions He⁺ accélérés à 4 keV

va induire une diminution des rapports O/Si et Mg/Si sous la surface (voir les données rassemblées dans le tableau IV-2). En plus, l'analyse XPS nous donne des informations sur le fer et son état de valence dans l'échantillon. Ce type de données n'était pas accessible par la microanalyse associée au microscope.

Echantillon	O/Si (rapport at.)	Mg/Si (rapport at.)	Fe ₀ /Fe _{tot} (%)
Référence	3.8	1.7	0
He ⁺ 4 keV	3.1	1.4	43

Tableau IV-2 : Résultats des analyses XPS (échantillon massif β7). La quantité de fer réduit est déduite par soustraction de spectres.

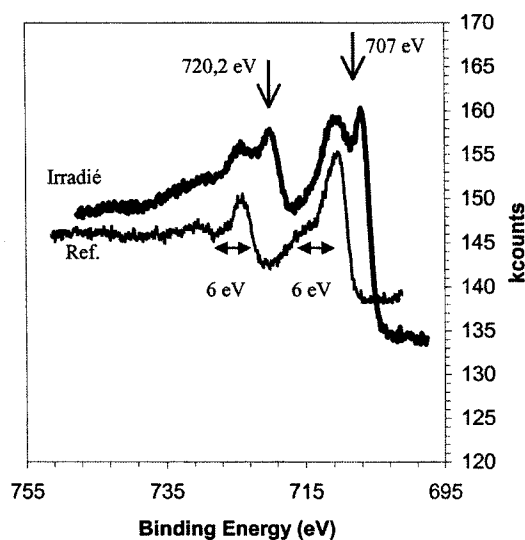


Figure IV-12 : Comparaison des spectres XPS avant et après irradiation He⁺ (ici pour la région du fer). Après irradiation, une partie du FeO est réduit sous forme de fer métallique. Les pics caractéristiques de Fe⁰ sont pointés sur le spectre à 707 et 720,2 eV.

La figure IV-12 montre deux spectres XPS pour la région du Fe_{2p}. Il s'agit d'analyses réalisées sur un échantillon non irradié et sur le même échantillon après irradiation (β7). Avant irradiation, le fer est à l'état d'oxydation Fe²⁺ puisqu'il existe une

séparation de 6 eV entre le pic principal et les structures satellites (Maschhoff et Armstrong, 1991) dans le profil général du photopic Fe_{2p} . Après un bombardement d'ions He^+ (fluence $\approx 10^{17}$ ions/cm²), les deux pics caractéristiques du fer métal, $Fe_{2p1/2}$ et $Fe_{2p3/2}$ (à 720,2 et 707 eV) apparaissent. Une partie du fer initial a donc été réduit pendant l'irradiation. La proportion de Fe^0/Fe^{2+} peut être déterminée par soustraction des spectres. Pour l'opération de soustraction, les critères retenus sont : l'alignement en énergie, la soustraction des lignes de base et la normalisation des aires. La soustraction des spectres conduit à une quantité de fer réduit de l'ordre de 40% par rapport à la quantité de fer initialement présent. L'ampleur du phénomène de réduction sous forme Fe^0 montre qu'il s'agit d'un effet significatif produit par irradiation.

2.4 Evolution du pyroxène sous irradiation

Parallèlement aux irradiations menées sur des monocristaux d'olivine, nous avons irradié plusieurs échantillons de pyroxène (échantillons de $\beta 11$ à $\beta 15$). Ces échantillons ont été caractérisés par META après irradiation.

2.4.1 Evolution microstructurale

Les pyroxènes irradiés présentent des caractéristiques structurales semblables à celles observées sur les olivines. En effet, on retrouve sur ces lames minces une bordure amorphe et une grande quantité de bulles. La figure IV-13 illustre ces caractéristiques dans le cas d'une irradiation He^+ , 10 keV avec une fluence de 10^{18} ions/cm². Pour les échantillons de pyroxène irradiés à 4 keV avec des fluences comprises entre $5 \cdot 10^{16}$ et 10^{18} He/cm² (de $\beta 12$ à $\beta 15$), il a été impossible de retrouver des zones fines. Toutes les observations en MET montrent qu'elles ont disparues au cours de l'irradiation.

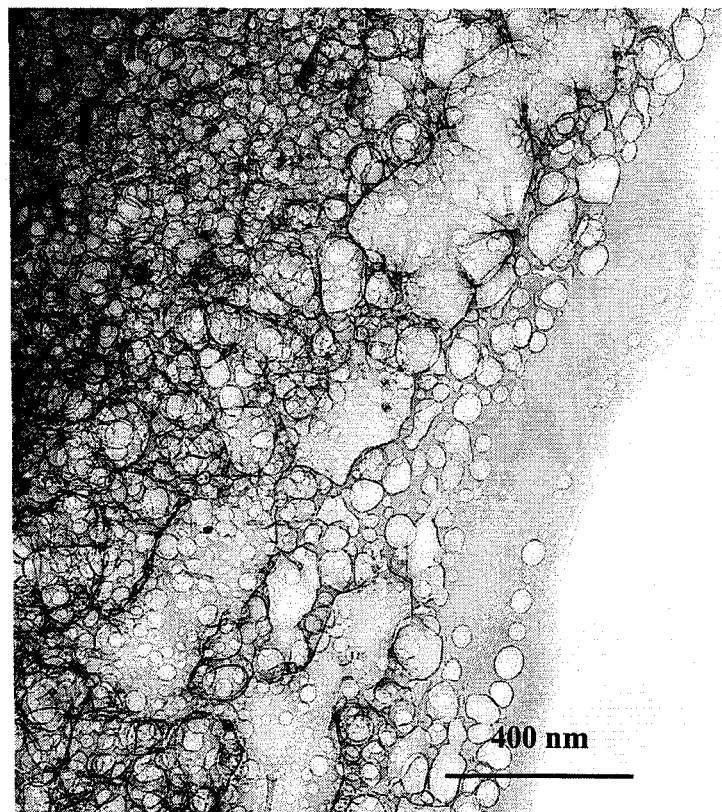


Figure IV-13 : Image de MET en champ clair d'un pyroxène soumis à un bombardement d'ions He^+ , d'énergie 10 keV (échantillon $\beta 11$).

2.4.2 Evolution chimique

La disparition des zones fines pour les échantillons irradiés à 4 keV rend les mesures de composition chimique impossibles. Du point de vue chimique, nous ne pouvons donc présenter que le profil de composition réalisé sur l'échantillon $\beta 11$ (figure IV-14). Pour cet échantillon $\beta 11$ irradié à 10 keV, le bombardement d'ions He^+ ne semble pas avoir induit de modification chimique.

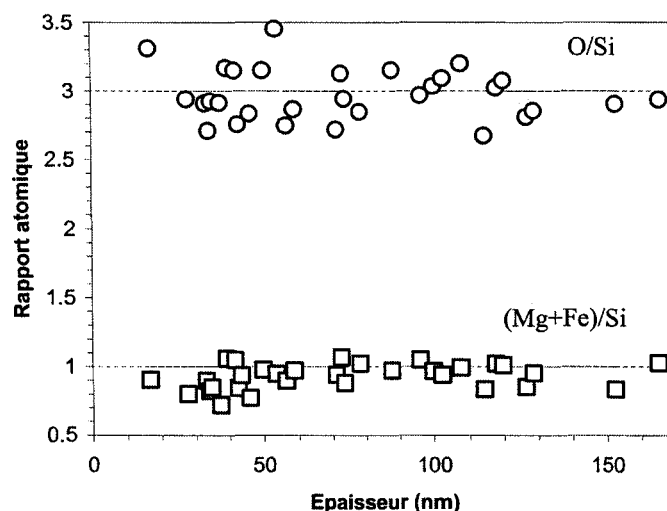


Figure IV-14 : Profil de composition réalisé sur l'échantillon de pyroxène irradié à 10 keV (fluence 10^{18} ions/cm²). Cet échantillon ne présente pas de fractionnement chimique.

3 Discussion

Comme cela a été évoqué au chapitre II, les irradiations ioniques sont souvent responsables de l'amorphisation de nombreux matériaux. Le plus souvent l'amorphisation est le résultat des interactions de type nucléaires entre les particules incidentes et les atomes cibles (par exemple, Weber et al., 1998). Nos expériences sont réalisées avec des ions He⁺ de basses énergies. Dans ces conditions, les interactions nucléaires prédominent. La discussion que nous allons maintenant développer porte essentiellement sur les échantillons d'olivine (plus richement documentés). L'interprétation s'applique néanmoins aussi aux pyroxènes.

3.1 Evolution structurale : une transition cristal-amorphe

Les résultats des irradiations à 4 keV sur l'olivine montrent qu'au delà de $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm², la surface exposée au faisceau d'ions (c'est à dire la surface supérieure de la lame) est totalement amorphisée. Pour des fluences plus faibles, les échantillons

restent cristallins même si des défauts commencent à apparaître, traduisant une transition progressive du cristal vers l'amorphe.

L'amorphisation est la conséquence des collisions entre les ions incidents et les atomes du matériau. Chaque ion incident provoque une cascade de déplacement en fin de trajectoire, ce qui conduit à la formation de petites régions amorphes. L'utilisation d'un code de simulation Monte Carlo comme TRIM (Ziegler et al., 1996) permet d'évaluer le nombre moyen d'atomes déplacés pour chaque événement d'implantation. Si nous supposons une énergie de déplacement de 25 eV pour chaque espèce chimique (Wang et al., 1999), on trouve qu'un ion hélium va déplacer en moyenne 40 atomes (si l'énergie du He^+ est de 4 keV), 70 atomes pour une énergie de 10 keV et 120 atomes pour une irradiation à 50 keV. L'état amorphe est le résultat de l'accumulation et du recouvrement des petites cascades de déplacements (figure IV-15). Pour une irradiation à 4 keV, nos résultats montrent que la fluence critique d'amorphisation se trouve entre 10^{16} et $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$.

L'amorphisation a été intensivement étudiée pour divers matériaux dont l'olivine (Wang et al., 1993, 1999 et 2000a ; Eby et al., 1996). Les travaux sur l'olivine portent sur l'irradiation avec des ions Kr^+ de 1,5 MeV. Wang et al. (1993 et 1999) ou Eby et al. (1996) trouvent une fluence critique d'amorphisation de $5 \cdot 10^{14} \text{ ions}/\text{cm}^2$. En ajustant avec TRIM le type de projectile et le nombre d'atomes déplacés par ion incident, nous trouvons que la fluence critique d'amorphisation de $5 \cdot 10^{14} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ est compatible avec notre fluence critique de l'ordre de $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. En fait, l'utilisation d'ions lourds plus énergétique augmente de manière significative la taille des cascades de déplacements (environ 1000 atomes déplacés pour du Kr^+ de 1,5 MeV). L'amorphisation complète de l'olivine est donc atteinte pour des fluences plus faibles. Avec des ions plus légers et moins énergétiques, les cascades sont plus petites et il faut des fluences plus grandes pour qu'il y ait recouvrement, donc amorphisation complète du matériau.

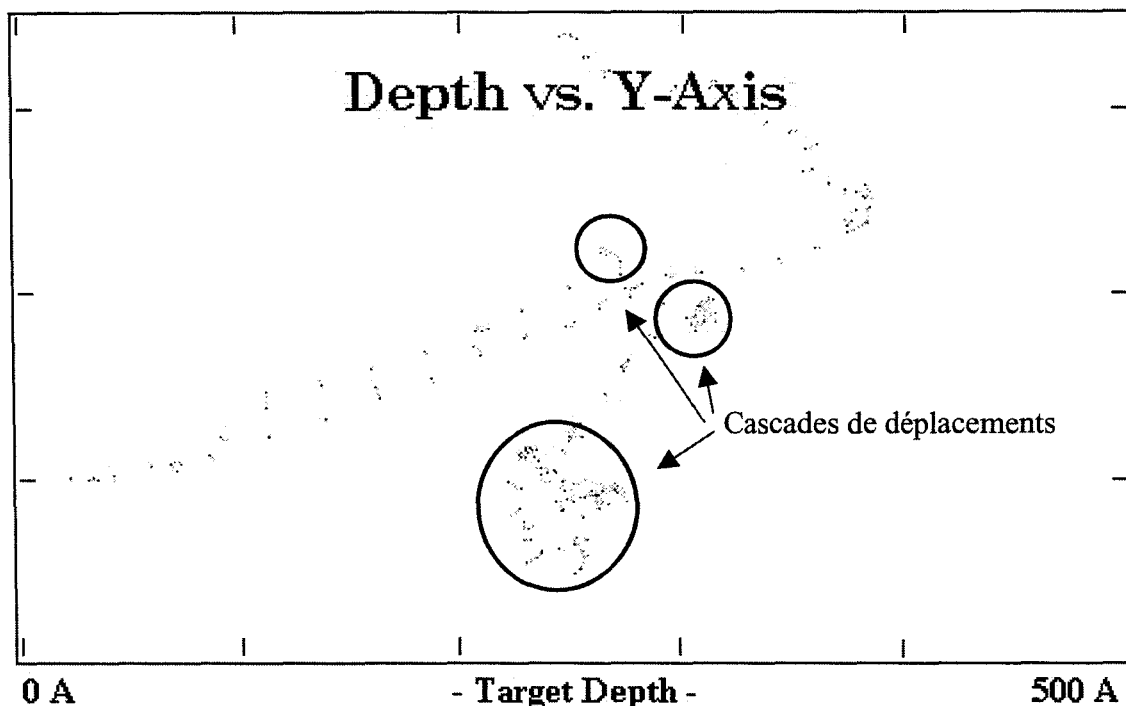


Figure IV-15 : Simulation TRIM des trajectoires de deux ions He^+ de 4 keV dans une cible d'olivine. Les points verts et mauves représentent respectivement les déplacements des atomes d'oxygène et de magnésium durant l'irradiation. En fin de trajectoire, on retrouve des petites cascades de déplacements.

Compte tenu de la géométrie des échantillons après irradiation, seule la surface supérieure de la lame est irradiée. On observe un matériau totalement amorphe au bout du biseau de l'échantillon. Pour les régions plus épaisses, il y a superposition d'une couche amorphe avec du cristal non endommagé. La forme biseautée des échantillons permet l'observation de la couche amorphe seule à l'extrémité de la lame comme le montre la figure IV-16 qui décrit la configuration géométrique des échantillons après irradiation. On a un matériau multicouche constitué du cristal initial sur lequel on trouve une couche de matériau amorphe. L'épaisseur du domaine amorphe peut être déterminée en réalisant une analyse EDS au niveau de la frontière cristal-amorphe (voir la figure IV-16). Nous trouvons des épaisseurs de 45 ± 15 nm pour une irradiation à 4 keV et de 90 ± 15 nm à 10 keV. Pour les échantillons irradiés à 50 keV, l'épaisseur de la couche amorphe est supérieure à 200 nm mais nous n'avons pas pu la déterminer de manière plus précise. La

figure IV-16 et le tableau IV-3 permettent de comparer les données expérimentales avec des simulations TRIM. Les valeurs déterminées expérimentalement sont très proches des profondeurs d'implantation des ions hélium dans l'olivine calculées par TRIM (40, 95 et 380 nm pour des irradiations respectivement à 4, 10 et 50 keV).

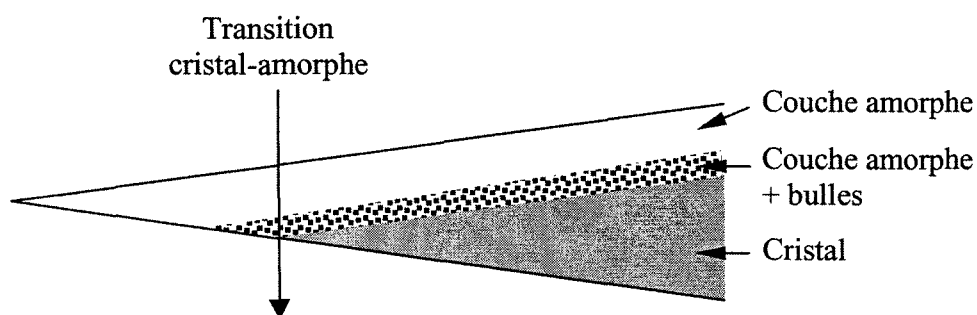


Figure IV-16 : Représentation schématique d'un échantillon de MET après irradiation. L'échantillon se compose de trois différentes couches. La première (au-dessus) correspond à la surface exposée au flux d'ions et est totalement amorphisée. On retrouve sous cette surface la région d'implantation des ions hélium. Enfin, la dernière couche correspond au cristal initial (olivine ou pyroxène) non endommagé.

Energie de l'ion incident	Epaisseur de la couche amorphe (nm)	Profondeur d'implantation des ions calculée par TRIM (nm)
4 keV	45±15	40
10 keV	90±15	95
50 keV	> 200	380

Tableau IV-3 : Comparaison entre l'épaisseur de la couche amorphe déterminée expérimentalement et les calculs TRIM de profondeur d'implantation des ions He⁺ dans une olivine.

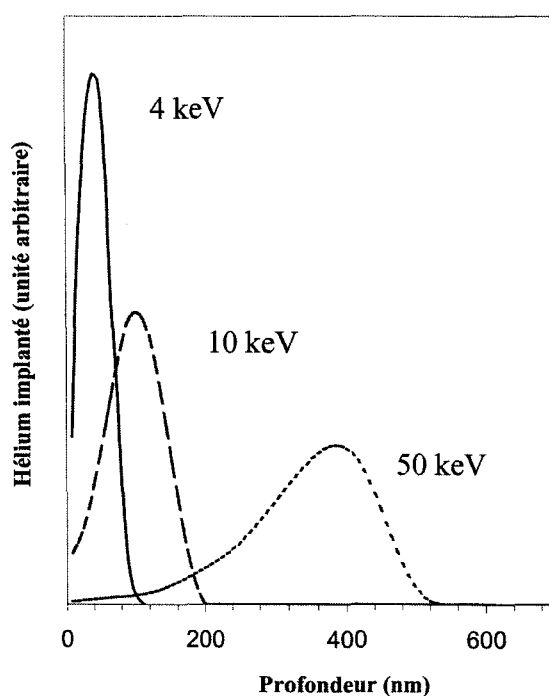


Figure IV-17 : Résultats de simulations TRIM. Sur ce graphique, nous avons reporté la répartition des ions hélium implantés dans une cible d'olivine.

3.2 Formation de bulles d'hélium

Comme nous l'avons déjà remarqué, une caractéristique importante des échantillons irradiés est la présence d'une grande quantité de bulles. Ces bulles sont absentes aux extrémités des lames minces. Ce qui suggère qu'elles se trouvent concentrées à la base de la couche amorphe (comme indiqué sur la figure IV-16). Pour les zones fines, les ions traversent l'échantillon et la quantité d'hélium implanté est faible (figure IV-17). La largeur de la bordure sans bulles est fonction de l'énergie des ions incidents. Par exemple, pour les échantillons d'olivine irradiés à 4 keV, la bordure sans bulles est très étroite, voire inexistante alors qu'elle est très étendue pour l'olivine irradiée à 50 keV (figure IV-4 et IV-6). Ces considérations suggèrent que ces défauts sont des bulles d'hélium. La formation de bulles d'hélium après irradiation He^+ a déjà été rapportée par de nombreuses études (Sasajima et al., 1999 sur des échantillons d'alumine Al_2O_3 ; Johnson et al., 2000 pour des isolants ou Raineri et al., 2000).

Nous avons montré que la taille des bulles augmente avec la fluence des ions He^+ , ce qui montre qu'il y a précipitation des héliums implantés. La forme irrégulière des bulles dans l'olivine laisse penser qu'il y a eu coalescence (figure IV-5). Par ailleurs, la taille des bulles est parfois supérieure à l'épaisseur de l'échantillon, ce qui impose une géométrie de bulles non sphérique. Pour apporter des informations supplémentaires sur la formation, la croissance et la coalescence des bulles, nous avons réalisé une coupe transverse à partir d'un échantillon massif irradié à 10 keV (échantillon $\beta 10$, pré-orienté avec l'axe $[010]$ parallèle au faisceau d'ions). Pour cet échantillon, on observe que les bulles sont effectivement localisées à la profondeur d'implantation des ions, soit environ 90 nm (figure IV-18). Elles ne sont pas sphériques mais ont la forme de plaquettes parallèles aux plans (010) du cristal. Elles induisent de plus des contrastes de déformation visibles sur la figure IV-19. Les bulles sont donc sous pression puisque le réseau cristallin adjacent est déformé élastiquement. Dans les échantillons d'olivine, il est donc probable que la croissance des bulles soit fortement anisotrope. La formation des bulles dans les plans (010) , quelle que soit l'orientation initiale de l'olivine est confirmée par une expérience réalisée avec des ions Ar^+ . Nous avons irradié un échantillon d'olivine non



pré-orienté avec des ions Ar⁺ de 5 keV (fluence inconnue). Pour cet échantillon (figure IV-20), les bulles sont encore très allongées dans les plans (010).

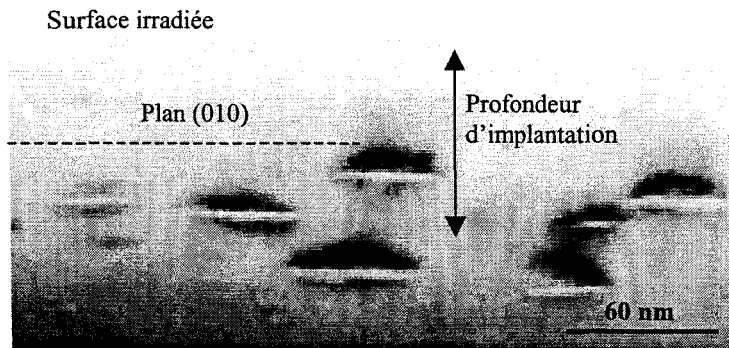


Figure IV-18 : Champ clair des bulles implantées dans l'échantillon β_{10} . On note l'implantation entre les plans (010) de l'olivine.

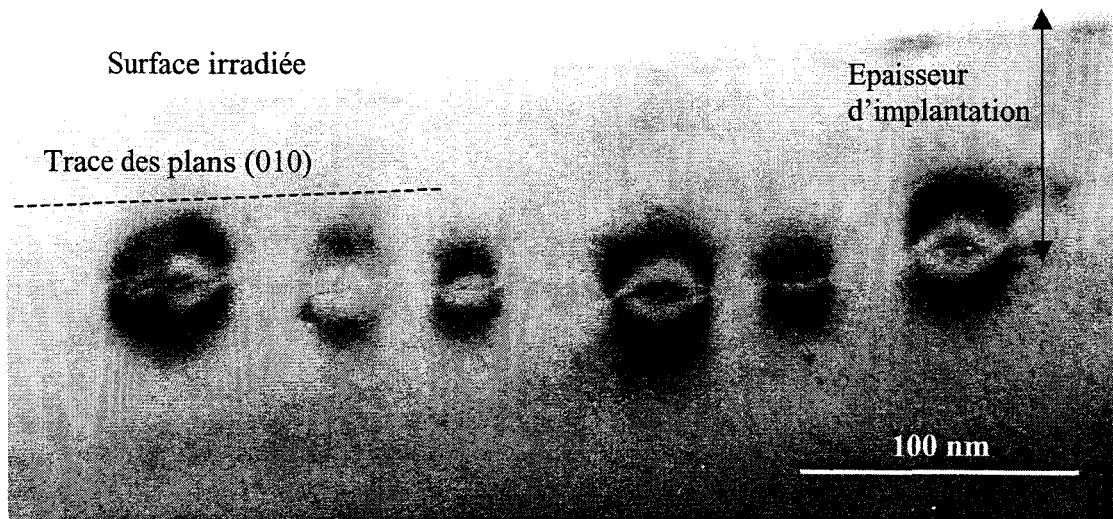


Figure IV-19 : Micrographie de MET en champ clair d'un échantillon d'olivine irradié (β_{10}). Sur cette coupe transverse, on remarque que les bulles présentent un fort contraste de déformation.

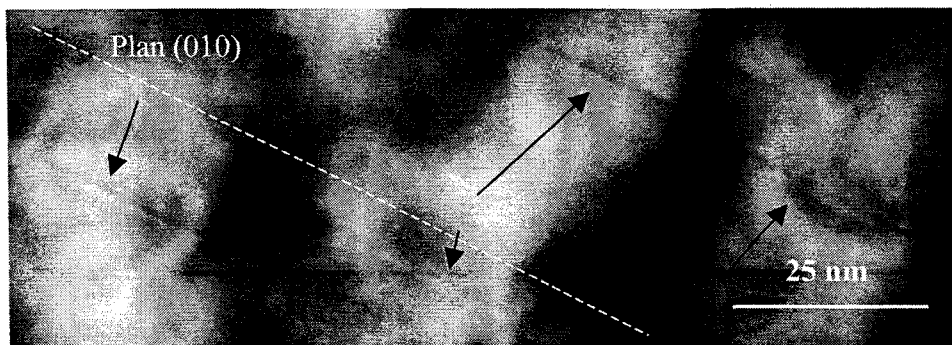


Figure IV-20 : Micrographie de MET en champ clair d'un échantillon d'olivine irradié avec des ions Ar^+ de 5 keV. L'implantation des ions sous forme de bulles se fait entre les plans (010) du cristal.

La formation et la croissance des bulles se faisant dans les plans (010), les géométries de coalescence observées dans les sections planes (figure IV-21) correspondraient au regroupement des plaquettes dans les plans (010).

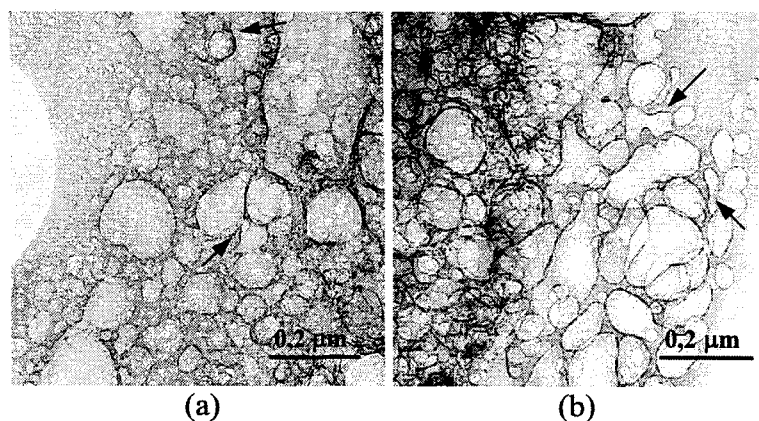


Figure IV-21 : Répartition et aspect des bulles après une irradiation à 10 keV, fluence 1018 ions/cm², dans (a) l'olivine, échantillon $\beta 8$ et (b) dans le pyroxène, échantillon $\beta 11$. De nombreuses géométries de coalescence (fléchées) peuvent être observées.

Pour les échantillons de pyroxène irradiés, seul l'échantillon irradié à 10 keV présente des zones fines exploitables en MET et en microanalyse. Les échantillons

irradiés à 4 keV n'ont pu être exploités, la plus grande partie des bords minces ayant inexplicablement disparu. Dans l'échantillon de pyroxène irradié à 10 keV, les bulles sont moins irrégulières, plus grosses et moins nombreuses que dans l'olivine irradiée dans les mêmes conditions (figure IV-21). On peut toutefois observer, comme pour l'olivine, des évidences de coalescence. Cela signifie que l'hélium diffuse mieux dans le pyroxène.

3.3 Simulation des profils de composition

Une irradiation avec des ions He^+ induit des modifications chimiques sous la surface bombardée avec une décroissance des rapports atomiques O/Si et Mg/Si. Ce résultat est obtenu par microanalyse EDS et est confirmé par les analyses XPS. Les évolutions chimiques ont été détaillées et documentées dans le cas des olivines irradiées avec des héliums à 4 keV.

3.3.1 Déplacements atomiques

Considérons une interaction nucléaire entre un ion incident et un atome cible. Cet événement se traduit par le déplacement de l'atome hors de son site d'origine. Si l'événement se produit à proximité d'une surface de l'échantillon, l'atome cible peut avec l'énergie gagnée lors de la collision, s'échapper à travers la surface. Ce phénomène est plus connu sous le nom de pulvérisation (ou sputtering). Le rendement de pulvérisation dépend de nombreux paramètres : l'énergie de l'ion incident, l'angle d'incidence de l'ion incident par rapport à la surface, les masses des ions incidents et des atomes cibles, les énergies de déplacement dans le solide, les énergies de liaison des atomes cibles ou encore les énergies de liaison en surface du solide. Une description détaillée de la pulvérisation est donnée dans l'article de revue de Smentkowski (2000). On peut définir un taux de pulvérisation Y comme le nombre moyen d'atomes arrachés par ion incident. Ce taux est donc fonction de la nature de l'échantillon cible. Par exemple, dans une olivine, le magnésium et l'oxygène sont plus sensibles que le silicium ou le fer puisqu'ils sont légers ou moins liés avec leurs voisins. En pulvérisant de manière différentielle les

éléments de la cible, les collisions nucléaires peuvent donc conduire à des modifications chimiques.

3.3.2 Taux de pulvérisation calculés

Les taux de pulvérisation peuvent se calculer grâce aux simulations TRIM. Pour réaliser des simulations réalistes, il faut connaître les différentes énergies qui interviennent dans le calcul. Or la plupart de ces valeurs sont inconnues. Il n'existe des données que pour certains matériaux et parfois pour un même solide, les données publiées dans la littérature peuvent fortement diverger (voir le tableau II-1). Pour nos simulations de pulvérisation dans l'olivine, nous avons suivi les suggestions de Eby et al. (1996) en fixant les énergies de liaisons dans le solide à 2 eV. Pour les énergies de déplacement, nous avons utilisé l'approximation de Wang et al. (1999) en choisissant une énergie de 25 eV. Enfin, les énergies de liaisons de surface ont été estimées à partir de la chaleur latente de sublimation (Ziegler et al., 1996), soit 5,6 eV pour l'olivine (May et al., 2000).

La géométrie utilisée pour nos irradiations impose un paramètre important pour le calcul du taux de pulvérisation. Les zones fines de nos échantillons peuvent être considérées comme des lames ultra-minces à faces parallèles, pour lesquelles il y a donc deux surfaces très proches. Nous avons ensuite calculé par TRIM les taux de pulvérisation pour chaque épaisseur en considérant donc l'approximation de tranches fines à faces parallèles. La figure IV-22 présente le résultat des simulations. On retrouve sur cette figure l'évolution du taux de pulvérisation « total » ($Y_{O}+Y_{Mg}+Y_{Si}+Y_{Fe}$) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

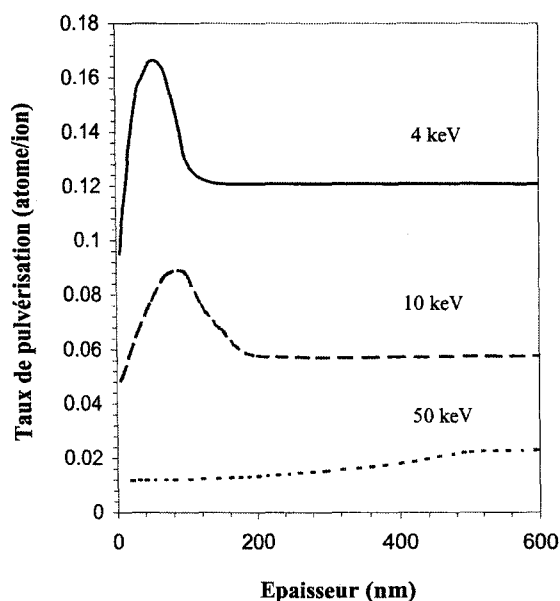


Figure IV-22 : Taux de pulvérisation total tracé en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (calcul TRIM).

Comme on pouvait le supposer, le sputtering augmente avec la diminution de l'énergie de l'ion incident, c'est à dire lorsque les interactions nucléaires prédominent. Ces simulations TRIM soulignent aussi l'influence des surfaces libres de l'échantillon. En effet, le taux de pulvérisation est très important pour les faibles épaisseurs, lorsque les atomes déplacés ont une chance de s'échapper par une surface. Pour les épaisseurs faibles, la proximité des deux surfaces augmente donc le taux de pulvérisation : les atomes déplacés peuvent s'échapper soit par la face avant soit par la face arrière. Dans le cas d'une irradiation à 50 keV, les déplacements atomiques se produisent à des profondeurs relativement importantes donc loin d'une surface, ce qui explique la faible efficacité du sputtering à cette énergie. D'ailleurs le maximum de sputtering évolue en fonction de l'énergie de l'ion incident. Comme la pulvérisation est un phénomène balistique, les rendements maximums pour 4 et 10 keV se produisent à des épaisseurs proches des profondeurs d'implantation des ions.

3.3.3 Simulation des profils de composition à 4 keV

En utilisant les modèles TRIM de pulvérisation, nous pouvons recalculer des profils de composition formés par sputtering différentielles des atomes des lames minces de MET. Les taux de pulvérisation individuels calculés par TRIM permettent de recalculer pour chaque épaisseur d'échantillon la composition du volume après pulvérisation. Les profils ainsi recalculés sont alors directement comparables avec nos données expérimentales obtenues par META.

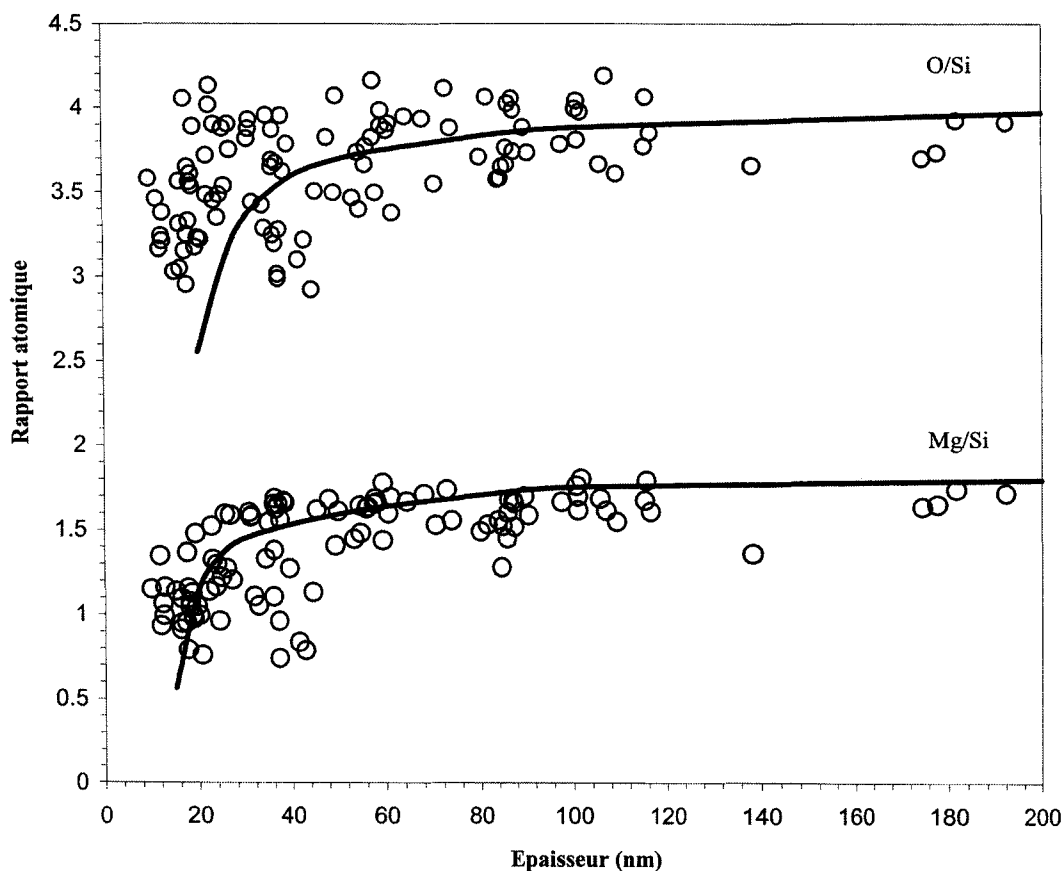


Figure IV-23 : Superposition des profils de composition de chimie calculés par TRIM avec les données expérimentales. Il s'agit des données de l'échantillon β_6 et la simulation (en trait continu) est obtenue avec une fluence de $10^{18} \text{ He}^+/\text{cm}^2$.

La figure IV-23 compare un profil simulé avec les résultats expérimentaux dans le cas d'une olivine irradiée avec des He^+ d'énergie 4 keV, pour une fluence de 10^{18} ions/cm². Cela montre que les collisions nucléaires qui sont à l'origine de la pulvérisation différentielle peuvent rendre compte des déplétions de O et Mg sous la surface bombardée. De même en faisant varier la fluence des ions, les simulations de profil (figure IV-24) reproduisent les évolutions du fractionnement chimique et la forme des profils de composition mesurés expérimentalement pour des olivines irradiées à 4 keV. L'influence de la fluence, qui va produire un profil de plus en plus marqué, est aussi reproduite par les simulations.

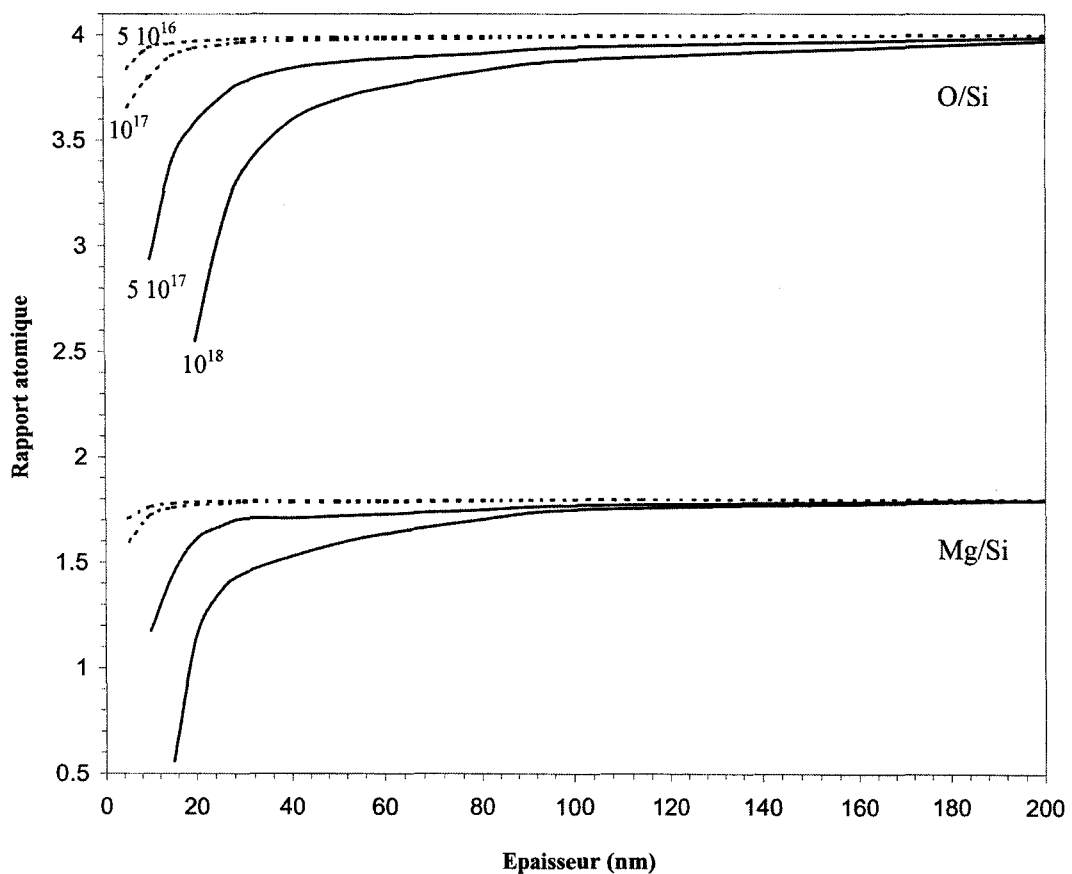


Figure IV-24 : Profils de composition chimique calculés par TRIM. Pour une irradiation avec des ions He^+ de 4 keV dans de l'olivine, les rapports atomiques sont présentés pour une fluence de 5×10^{16} (courbes supérieures en pointillé), de 10^{17} (en pointillé), de 5×10^{17} (courbes supérieures en trait continu) et 10^{18} ions/cm² (en trait continu).

3.3.4 Simulations des profils de composition pour 10 et 50 keV

(i) irradiation à 10 keV

Les figures IV-25a et IV-25b présentent les résultats des simulations TRIM à 10 keV pour des échantillons d'olivine et de pyroxènes. Le résultat des simulations est directement comparé aux données expérimentales (échantillons $\beta 8$ et $\beta 11$).

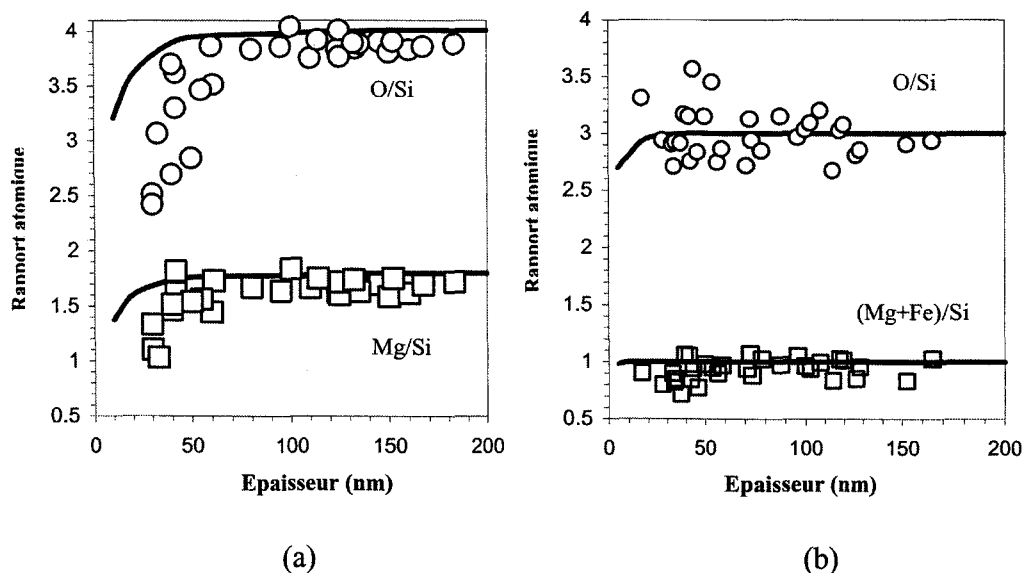


Figure IV-25 : Comparaisons des résultats expérimentaux d'irradiation à 10 keV avec les simulations TRIM. (a) échantillon d'olivine $\beta 8$ et (b) échantillon de pyroxène $\beta 11$.

Pour l'olivine, les résultats expérimentaux montrent des profils plus marqués que ceux calculés par les simulations TRIM. La sous-estimation du profil simulé laisse supposer que d'autres phénomènes peuvent être responsables du fractionnement chimique. En particulier, les phénomènes d'ionisation ne sont pas pris en compte par les simulations. Ils pourraient aussi induire des fractionnements chimiques (cela a été observé par irradiation électronique (voir le chapitre V) qui est une irradiation très majoritairement ionisante).

Pour l'échantillon de pyroxène irradié à 10 keV, les simulations de pulvérisation prévoient une légère décroissance du rapport atomique Mg/Si, mais limitée aux zones très

fines et difficilement observable. Par contre, le fer, élément plus lourd, n'est que très faiblement impliqué par le phénomène de pulvérisation. De ce fait, avec une stoechiométrie Mg 0,75 et Fe 0,25, le rapport (Mg+Fe)/Si reste quasi constant comme le montre la figure IV-25b. Dans le même temps, le rapport O/Si semble lui aussi constant. En effet, dans le pyroxène, le taux de pulvérisation du silicium n'est pas aussi faible que dans une olivine et les pertes de silicium compensent globalement celle de l'oxygène (à l'exception des 5 premiers nanomètres d'épaisseur). De sorte qu'expérimentalement, les profils de composition se perdent dans la dispersion des points d'analyse.

(ii) irradiation à 50 keV

Un seul échantillon d'olivine a été irradié avec des héliums de 50 keV. A cette énergie, le taux de pulvérisation est très faible. Le modèle ne prévoit pas de fractionnement chimique, en accord avec les résultats expérimentaux (figure IV-26).

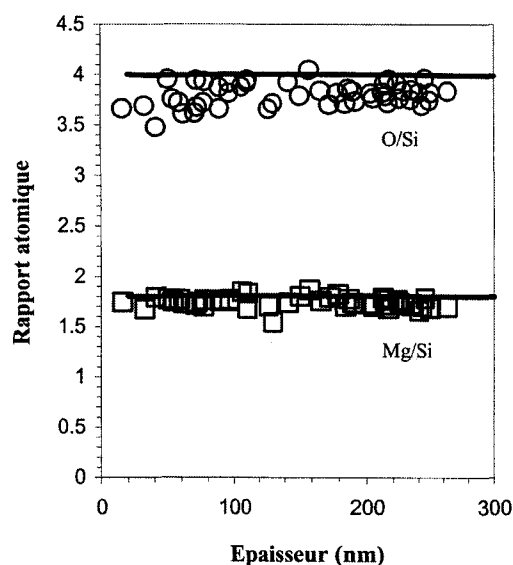


Figure IV-26 : Profil de composition après irradiation (expérience $\beta 9$: He^+ , 50 keV, fluence 10^{18} ions/cm²). Les résultats expérimentaux et la simulation (en trait continu) ne conduisent à aucune modification chimique.

3.4 Réduction du Fer

Les analyses XPS que nous avons réalisées montrent qu'une partie significative du fer présent dans l'olivine se réduit sous irradiation. Les calculs de pulvérisation conduisent à un taux de pulvérisation pour le fer très faible (le fer est en effet un élément lourd dans la matrice). Dans ces conditions, on peut supposer que le fer reste figé dans la matrice. Comme l'oxygène est désorbé préférentiellement durant l'irradiation, le fer se trouve donc progressivement réduit. De tels phénomènes de réduction ont déjà été rapportés par Dukes et al. (1999). Ces auteurs trouvent, dans les mêmes conditions expérimentales d'irradiation (He^+ , énergie 4 keV), une réduction du fer et du silicium. Pour notre part, si nos expériences conduisent à une grande quantité de fer réduit (presque 50% du fer initial), aucune observation ne confirme une réduction du silicium. Il est vrai que la quantité de Si réduit, observée par Dukes et al. (1999) est très faible.

CHAPITRE V

Evolution microstructurale et chimique de silicates sous irradiation électronique



Les environnements des étoiles jeunes sont fortement radiatifs. Les expériences d'irradiation électronique que nous présentons visent à donner des informations sur le comportement des silicates autour des jeunes étoiles. Expérimentalement, nous avons choisi un faisceau d'électrons énergétiques comme source de radiations ionisantes. Les expériences sont conduites *in-situ* dans un MET, le plus souvent à température ambiante. Les échantillons choisis pour cette étude sont des monocristaux d'olivine et des verres silicatés. L'olivine, silicate abondant des environnements stellaires, est utilisée pour la quantification des évolutions chimiques sous irradiation. Le travail sur le verre de composition MgSiO_3 permet une discussion sur la recristallisation à basse température sous irradiation. Des échantillons de verre préalablement irradiés avec des ions hélium sont aussi étudiés, la pré-irradiation ionique vise à simuler un séjour dans le milieu interstellaire.

Dans ce chapitre, nous commençons par rappeler brièvement les conditions expérimentales que nous avons utilisées. Nous présentons dans une première partie les résultats des expériences d'irradiation électronique sur l'olivine. Une discussion porte sur l'évolution microstructurale et chimique des échantillons. La deuxième partie est consacrée au comportement des verres silicatés sous irradiation. Nous discutons alors les mécanismes qui mènent à une recristallisation à basse température des échantillons. Nous comparons le comportement des verres synthétisés et des échantillons pré-irradiés avec des ions hélium.

1 Rappel des conditions expérimentales

Les expériences d'irradiation sont conduites *in-situ* dans le microscope, le plus souvent à température ambiante. Les particules incidentes sont des électrons de 300 keV. L'interaction d'un électron énergétique avec un solide est surtout dominée par les phénomènes électroniques. Les interactions nucléaires étant négligeables, le faisceau électronique se comporte donc comme un rayonnement majoritairement ionisant.

Le faisceau électronique est focalisé sur les zones fines de l'échantillon. Le flux d'électrons est adapté selon le type d'expérience à réaliser. La microstructure est étudiée par imagerie conventionnelle et diffraction électronique. Le protocole de chrono-spectroscopie est utilisé pour suivre l'évolution de la composition chimique sous irradiation. La zone à irradier est tout d'abord caractérisée par diffraction électronique et par microanalyse. L'acquisition d'un spectre EDS et son traitement par la méthode de Van Cappellen et Doukhan (1994) nous renseignent sur l'épaisseur de l'échantillon. Cette opération se fait en utilisant le mode STEM avec une large fenêtre, un balayage rapide et un faible courant de faisceau pour éviter tout dégât d'irradiation. L'irradiation électronique commence dès que la sonde fixe est positionnée sur l'échantillon. Le flux d'électrons est mesuré au début et à l'issue de l'expérience.

2 Comportement de l'olivine sous irradiation électronique

Nous avons étudié le comportement d'un monocristal d'olivine de San Carlos, de composition $Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$. L'ensemble des expériences menées sur cet échantillon est rassemblé dans le tableau V-1.

Expérience (ε)	Taille de sonde (nm)	Epaisseur (nm)	Flux (e.cm ⁻² .s ⁻¹)	Fluence totale (e/cm ²)	Fluence au premier palier (e/cm ²)
1	24	20	1,5 10 ¹⁸	3 10 ²¹	3,0 10 ²⁰
2	24	45	1,5 10 ¹⁸	2 10 ²¹	2,7 10 ²⁰
3	130	55	3,5 10 ¹⁷	4 10 ²⁰	2,3 10 ²⁰
4	24	40	2,0 10 ¹⁸	1 10 ²²	2,5 10 ²⁰
5	100	50	2,8 10 ¹⁷	5 10 ²⁰	3,1 10 ²⁰
6	24	20	3,0 10 ¹⁷	1 10 ²¹	3,3 10 ²⁰
7	40	160	3,0 10 ¹⁷	4 10 ²⁰	3,6 10 ²⁰
8	24	75	2,0 10 ¹⁸	7 10 ²¹	3,5 10 ²⁰
9	24	110	1,5 10 ¹⁸	3 10 ²¹	3,0 10 ²⁰
10	24	135	1,0 10 ¹⁸	3 10 ²¹	4,8 10 ²⁰
11	40	55	8,3 10 ¹⁷	5 10 ²²	4,0 10 ²⁰
12	300	60	1,2 10 ¹⁷	5 10 ²⁰	< 4,5 10 ²⁰
13	350	100	2,0 10 ¹⁷	5 10 ²⁰	≈ 3,5 10 ²⁰
14	200	75	1,5 10 ¹⁶	2 10 ²⁰	> 1,5 10 ²⁰
15	400	80	8,0 10 ¹⁶	5 10 ²⁰	≈ 3,0 10 ²⁰

Tableau V-1 : Résumé des expériences d'irradiation électronique menées sur l'olivine. Les expériences 1 à 11 servent à étudier les évolutions chimiques. L'évolution de la microstructure a été étudiée avec les expériences 12-15. L'expérience 15 a été réalisée à -164°C. L'orientation cristallographique du cristal n'a pas toujours été déterminée et peut varier d'une expérience à l'autre.

2.1 Observations

2.1.1 Evolution microstructurale

L'irradiation électronique induit des modifications comme en témoigne la texture qui apparaît dans la zone irradiée sur la figure V-1. La figure V-2 montre l'évolution des clichés de diffraction en fonction de la fluence électronique. Au cours du temps, les taches du monocristal disparaissent au profit d'un halo diffus (peu visible sur les clichés

présentés) et d'anneaux fins. L'apparition d'anneaux caractérise la présence de petits cristaux de quelques nanomètres de diamètre, orientés de manière aléatoire dans la zone irradiée. Le halo diffus révèle la présence d'une phase amorphe. Après disparition de l'olivine, l'assemblage amorphe et grains cristallins n'évolue plus.

(h k l)	d_{hkl} (nm)	Intensités théoriques relatives	d_{hkl} (nm) mesuré
1 1 1	0,2448	1,9	$0,247 \pm 0,020$
0 0 2	0,2120	11,7	$0,212 \pm 0,015$
2 0 2	0,1499	7,5	$0,150 \pm 0,007$
1 1 3	0,1278	0,4	Non visible
2 2 2	0,1224	5,7	$0,121 \pm 0,005$
0 0 4	0,1060	4,7	$0,108 \pm 0,004$
3 1 3	0,0973	0,4	Non visible
2 0 4	0,0948	3,9	$0,094 \pm 0,003$
2 2 4	0,0865	3,3	$0,086 \pm 0,002$

Tableau V-2 : Comparaison entre les distances d_{hkl} mesurées sur les clichés de diffraction et les distances théoriques du périclase MgO.

L'indexation des anneaux est compatible avec le périclase MgO comme le montre le tableau V-2. Cependant, la précision dans la détermination des distances interréticulaires n'est pas suffisante pour discuter de la présence de fer et trancher entre des ferropériclases (Mg,Fe)O ou le périclase MgO. Dans la suite, nous nous référerons à du ferropériclase (Mg,Fe)O sans tenter d'en préciser la composition réelle. Les cristallites de (Mg,Fe)O sont contenus dans une phase amorphe qui est donc enrichie en SiO₂. Le mélange entre les grains cristallins et l'amorphe est si fin qu'il a été impossible de mesurer directement en EDS la composition chimique de chacune des phases en présence.

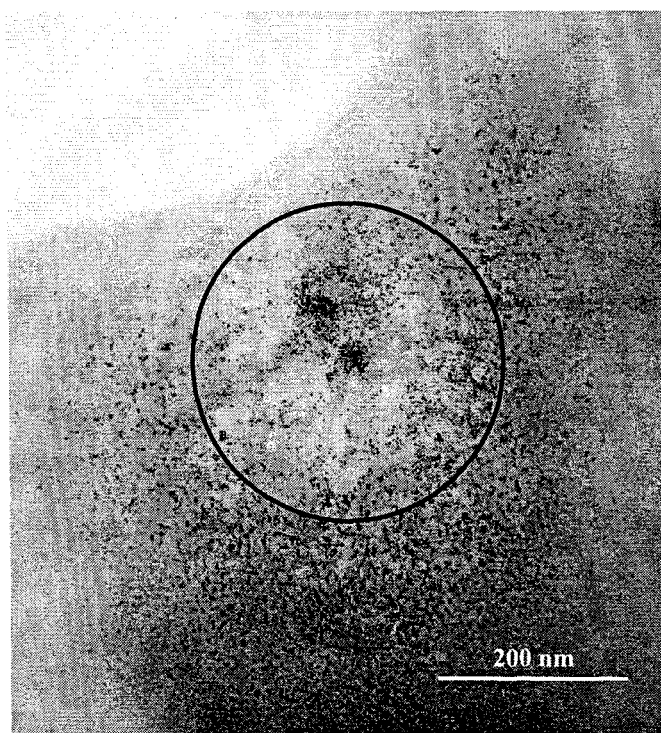


Figure V-1 : Micrographie de MET en champ clair d'une zone irradiée pendant deux heures (expérience $\epsilon 12$, le cercle noir délimite les contours du faisceau focalisé). L'olivine a été très irradiée (fluence $> 10^{21}$ e/cm²) et un gradient de texture est visible sur la photo.

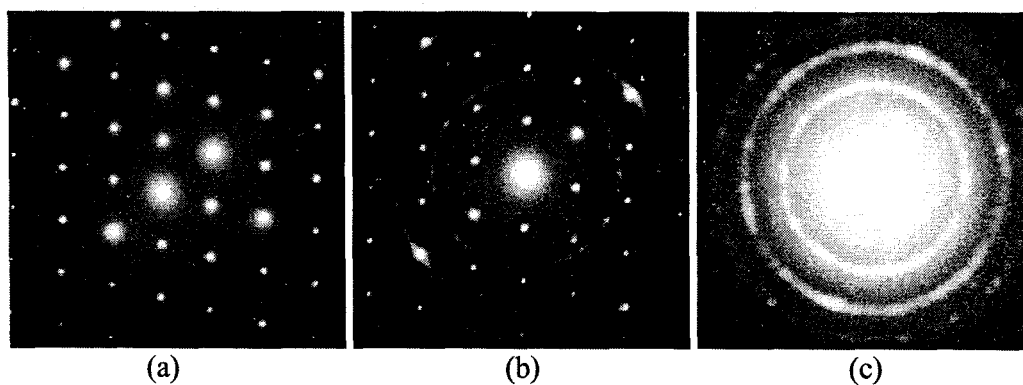
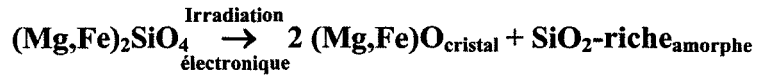


Figure V-2 : Evolution des clichés de diffraction au cours de l'irradiation (expérience $\epsilon 13$). (a) Olivine avant irradiation (axe de zone [010]) (b) après 15 minutes d'irradiation, des anneaux apparaissent (c) après 30 min (soit une fluence de $4 \cdot 10^{20}$ e/cm²), l'olivine a complètement disparu.

Ces observations prouvent que l'olivine n'est pas stable sous un fort faisceau électronique. Elle subit une transformation de phase selon la réaction :



Avec nos conditions expérimentales, une fluence électronique de $3 \cdot 10^{20} \text{ e/cm}^2$ est nécessaire pour que la réaction de décomposition de l'olivine soit complète. Cette valeur critique est indépendante du flux utilisé, de l'épaisseur de la zone irradiée ou de la température de l'expérience (une des expériences a été réalisée à -164°C).

2.1.2 Evolution chimique

(i) Perte de matière

La perte de matière sous irradiation peut être suivie par l'enregistrement de spectres de microanalyse. En effet, le nombre de photons X détectés est proportionnel au volume de matière analysée (et donc irradiée). La figure V-3 représente l'évolution de l'intensité totale des pics ($\text{O}_K + \text{Mg}_K + \text{Si}_K + \text{Fe}_K$) en fonction de la fluence. Nous avons reporté ici une intensité totale instantanée (l'intensité détectée est divisée par le temps séparant deux acquisitions de spectres). La chute de cette intensité révèle une migration de matière hors du volume irradié. Sur cette figure, on remarque un brusque changement de pente qui délimite deux régimes distincts de perte de masse.

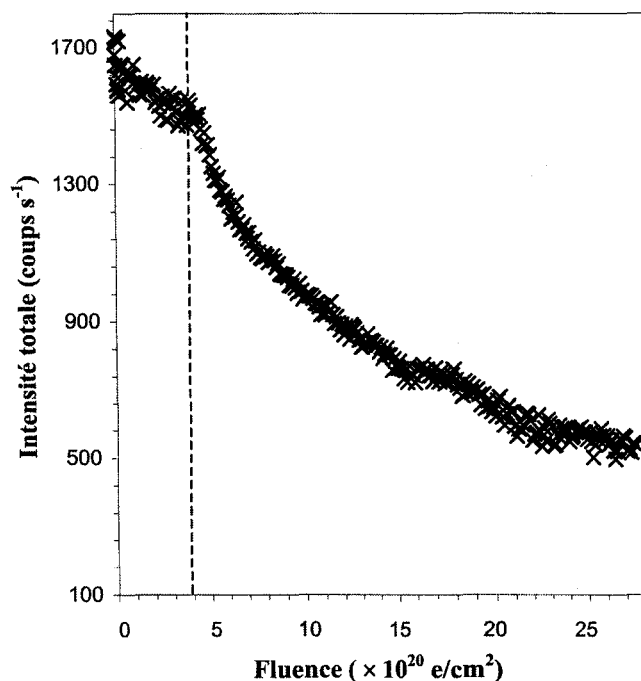


Figure V-3 : Intensité totale détectée en fonction de la fluence électronique. On remarque une brusque rupture de pente après une fluence de $3 \cdot 10^{20} \text{ e/cm}^2$. Le changement de régime correspond à une forte diminution du nombre de coups. Ces résultats sont issus de l'expérience $\epsilon 11$.

Dans un premier temps, jusqu'à une fluence de $3 \cdot 10^{20} \text{ e/cm}^2$, l'intensité totale décroît légèrement de manière monotone. Cette étape correspond à la transformation de phase précédemment décrite. La frontière entre les deux régimes de décroissance est marquée par le brutal changement de pente. Après le changement de régime, le taux de perte de masse est plus important. D'ailleurs en utilisant des conditions expérimentales extrêmes (un flux important pendant plusieurs heures), il est possible de percer la lame (figure V-4a). Ce phénomène s'apparente à une complète volatilisation puisqu'un profil de composition chimique (figure V-4b) réalisé après la formation du trou montre qu'il n'y a pas eu de diffusion de matière ou de re-déposition dans le voisinage de la zone irradiée.

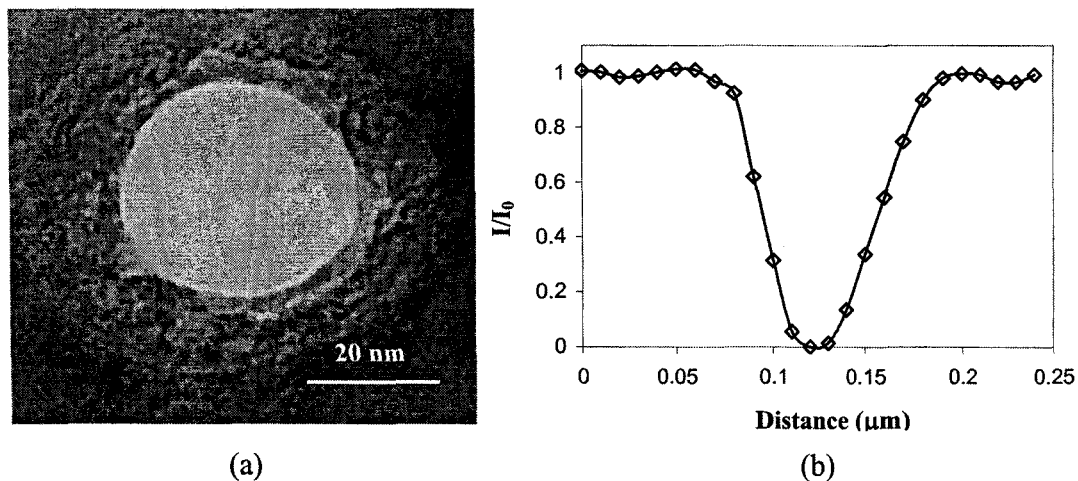


Figure V-4 : (a) Lamelle percée après irradiation (expérience $\epsilon 4$) avec une sonde de 24 nm.
 (b) Profil d'intensité totale enregistré le long d'un trou de ce type (expérience $\epsilon 4$).
 L'intensité totale a été normalisée et le profil ne montre aucun enrichissement de matière dans la périphérie du trou.

(ii) Pertes élémentaires différentielles

Il est intéressant de tracer les intensités normalisées de chaque élément durant l'irradiation (figure V-5). Les intensités sont normalisées par leurs valeurs initiales, extrapolées au temps $t = 0$ s d'irradiation. La figure V-5 montre que les constituants de l'olivine n'évoluent pas tous de manière identique.

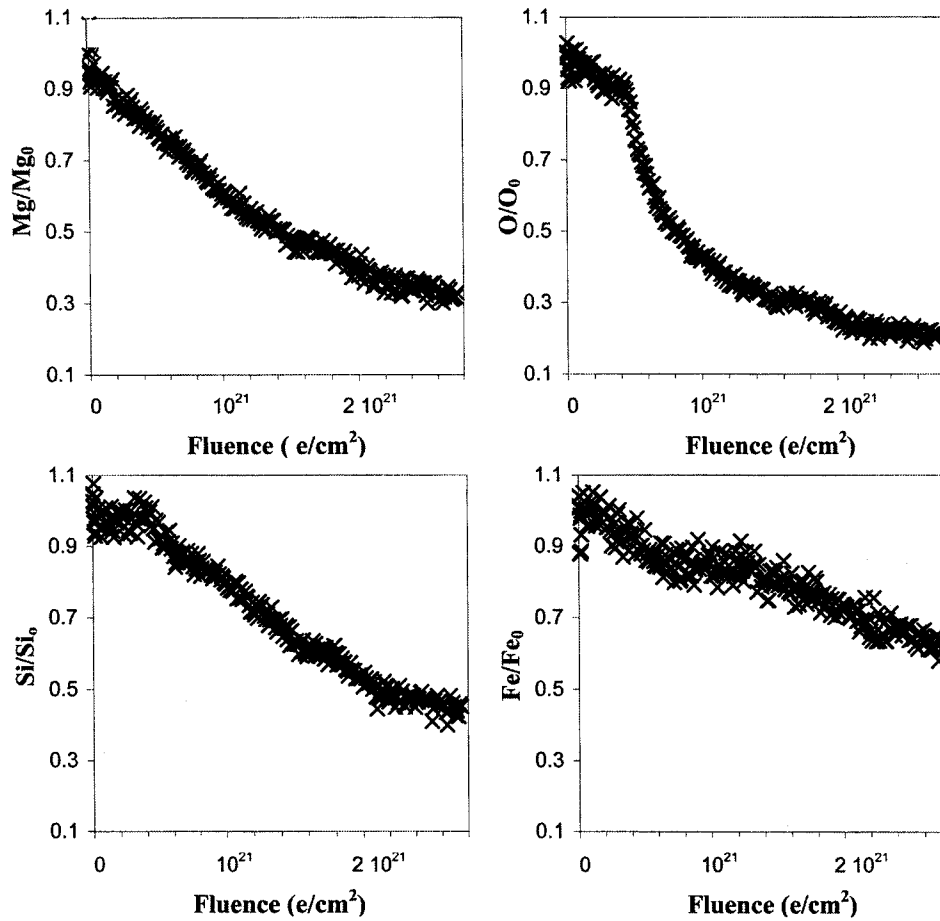


Figure V-5 : Variation des rapports I/I_0 pour les éléments O, Mg, Si et Fe en fonction de la fluence. I_0 est l'intensité extrapolée au temps $t = 0$ c'est à dire au tout début de l'irradiation. Les données proviennent de l'expérience $\epsilon 11$.

Les évolutions sont plus marquées pour le magnésium et l'oxygène. Au contraire, le silicium et le fer semblent moins sensibles à l'irradiation. Cela met en évidence un phénomène de volatilisation préférentielle avec une perte importante de Mg et de O. On peut aussi retrouver sur le comportement de l'oxygène et du silicium les deux étapes que nous avons évoquées. Le silicium est stable durant l'étape 1 et l'oxygène se volatilise en proportion quasi identique à la perte de magnésium. Durant l'étape 2, on commence à perdre du silicium et on assiste à une très forte volatilisation de l'oxygène. Pour les cations Mg et Fe, il n'y a pas de rupture de pente entre les deux étapes.

La volatilisation préférentielle induit un fractionnement chimique de l'échantillon durant l'irradiation. Ce fractionnement est visible sur la figure V-6 où le rapport atomique Mg/Si est tracé en fonction de la fluence. Les valeurs atomiques sont obtenues après correction des spectres. Nous tenons compte des k-facteurs et de l'absorption. L'évolution de l'intensité brute détectée (proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon) permet de recalculer des variations d'épaisseurs au cours du temps et donc d'appliquer les corrections d'absorption. Pour étudier plus clairement des divergences de stœchiométrie, il est plus simple de raisonner en « nombre d'atomes perdus » comme sur la figure V-7.

Sur la figure V-7, on distingue nettement les deux étapes. La première étape est caractérisée par une perte quasi-stœchiométrique de Mg et de O. En utilisant une fluence plus faible (de l'ordre de 10^{17} e.cm⁻².s⁻¹), on peut étudier uniquement cette première étape (figure V-8). Sur la figure V-8, on voit qu'il existe une légère déviation entre les pertes de Mg et de O. Cela confirme la perte quasi-stœchiométrique de l'étape 1. L'écart observé sur la figure V-8 pourrait correspondre à la quantité d'oxygène associé au Fe (FeO) dans notre olivine. Une réduction du fer durant l'irradiation pourrait alors rendre compte de la déviation. Néanmoins, il nous a été impossible de vérifier cette hypothèse par des observations directes de fer métal sur les diffractions. La faible teneur en fer de l'échantillon et le recouvrement des pics de diffraction du fer avec ceux de MgO (pour le fer α , il y a deux réflexions intenses à 0,202 et 0,143 nm, très proches des réflexions

intenses du périclase) peuvent expliquer l'inaccessibilité des mesures directes. Durant la deuxième étape, seule une réduction du silicium peut expliquer le fort départ d'oxygène.

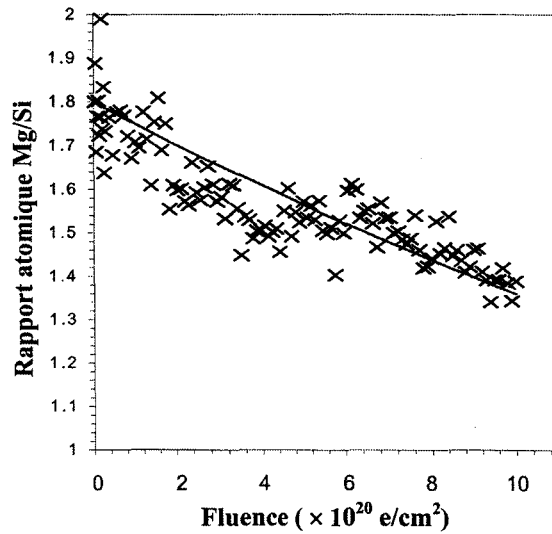


Figure V-6 : Evolution du rapport atomique Mg/Si au cours d'une irradiation (Expérience $\epsilon 11$).

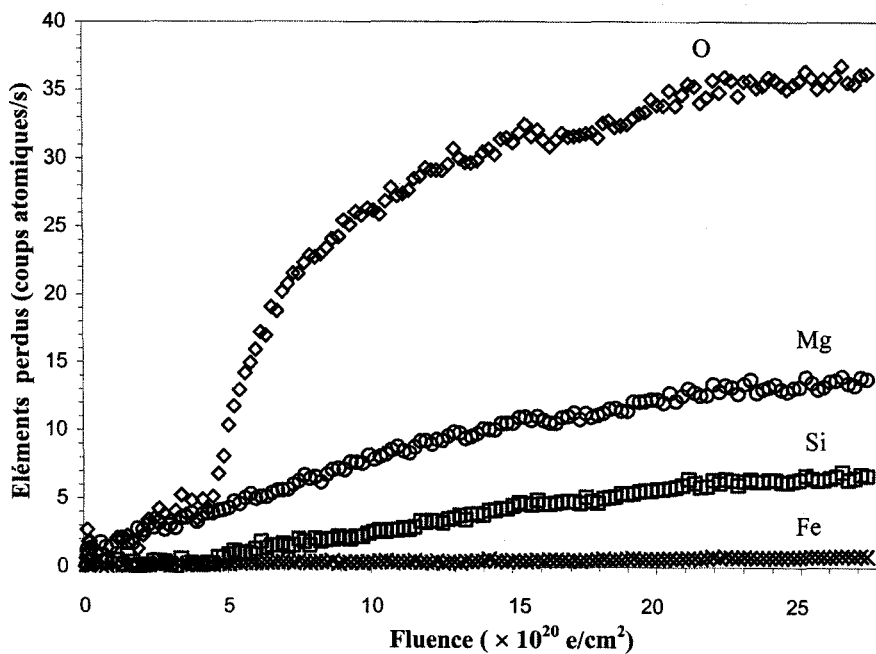


Figure V-7 : Représentation du nombre d'atomes perdus dans le volume irradié en fonction de la fluence. Le nombre d'atomes perdus (pour O, Mg, Si et Fe) est normalisé par rapport au nombre d'atomes au temps $t = 0$ s d'irradiation (expérience $\epsilon 11$).

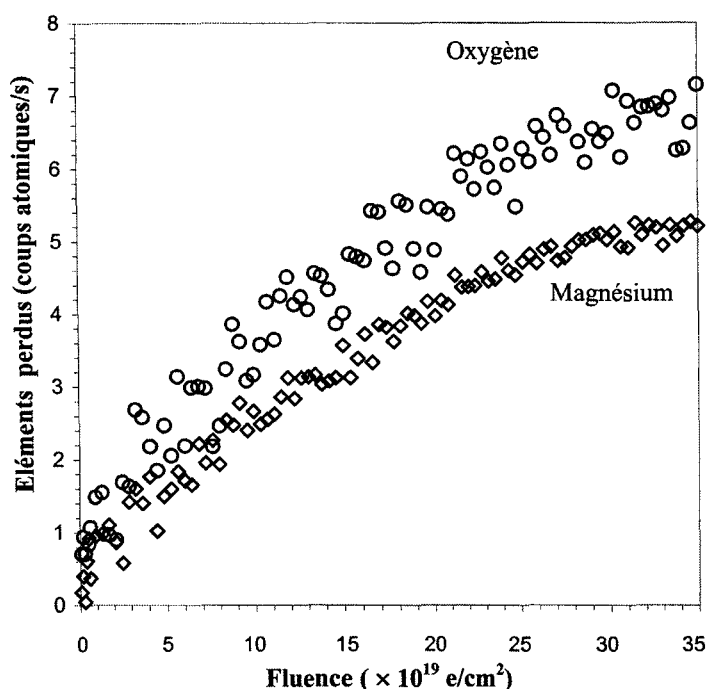


Figure V-8 : Détail des courbes de pertes d'atomes pour O et Mg durant la première étape (expérience $\epsilon 6$). L'écart entre les courbes est probablement dû à la réduction du FeO contenu dans l'échantillon.

(iii) Influence des paramètres expérimentaux

Nous avons testé de manière indépendante l'influence du flux, de la fluence et de l'épaisseur de zone irradiée sur le comportement et la cinétique des modifications précédentes. Dans nos expériences, le flux joue un rôle purement cinétique mais l'endommagement du matériau est gouverné par la fluence. Par exemple, le passage de l'étape 1 vers l'étape 2 se produit à une fluence donnée de 3×10^{20} e/cm² (figure V-9a). L'épaisseur joue un rôle important avec un accroissement relatif de la volatilisation lorsque la zone irradiée est plus fine (figure V-9b). Le rapport surface/volume de l'échantillon est donc un paramètre important.

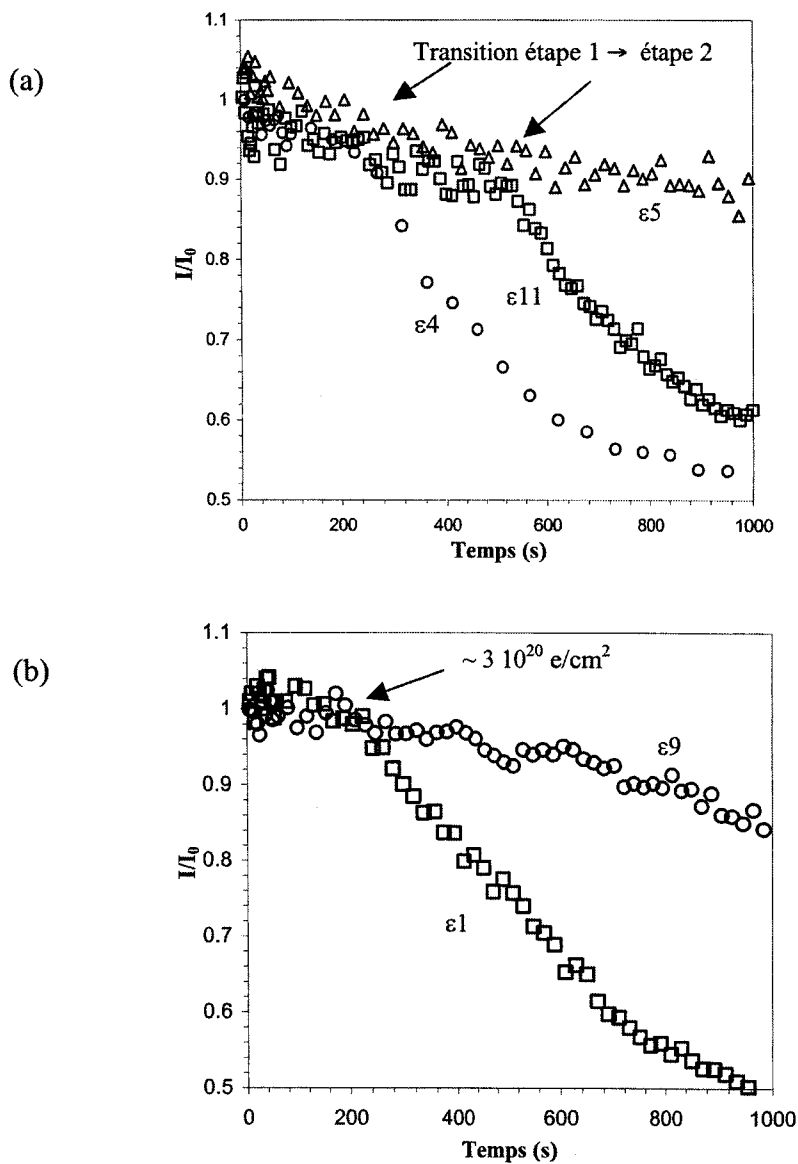


Figure V-9 : (a) Variation de l'intensité relative totale pour trois flux différent. (○) $2 \times 10^{18} \text{ e.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (expérience $\epsilon 4$), (□) $8 \times 10^{17} \text{ e.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (expérience $\epsilon 11$), (Δ) $3 \times 10^{17} \text{ e.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (expérience $\epsilon 5$). Pour une même épaisseur de 50 nm, le passage de l'étape 1 à l'étape 2 se produit pour des fluences voisines de $3 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2$. Pour l'expérience $\epsilon 5$, le décrochement n'est pas visible : l'irradiation a été stoppée avant. (b) Variation de l'intensité relative totale pour deux régions d'épaisseurs différentes : (□) 20 nm (expérience $\epsilon 1$) et (○) 110 nm (expérience $\epsilon 9$). Le flux électronique est identique pour les deux expériences et le décrochement se produit à la même fluence.

2.2 Discussion

Les modifications de microstructures ne dépendent que de la fluence électronique. La dissociation de l'olivine se produit à une fluence donnée (environ $3 \cdot 10^{20}$ e/cm²) quel que soit le flux électronique utilisé. Le phénomène est également indépendant de la focalisation du faisceau et de l'épaisseur de l'échantillon. Puisque l'élévation de température sous le faisceau est proportionnelle à la densité de courant (c'est à dire au flux), il apparaît donc que la dissociation que nous observons n'est pas thermiquement activée. Cela se vérifie aussi avec l'expérience $\epsilon 15$, conduite à -164°C et qui présente une dissociation pour une fluence comparable.

Les phénomènes observés, que ce soit le changement de phase ou la désorption élémentaire, indiquent clairement qu'il y a eu création de défauts et mobilité élémentaire sous irradiation électronique. Nous allons maintenant en détailler les mécanismes.

2.2.1 Création de défauts dans l'olivine

Les dégâts d'irradiation induits par des électrons énergétiques résultent soit d'un processus d'ionisation soit de collisions nucléaires. Ces deux processus peuvent, à priori, conduire à des modifications microstructurales. Les phénomènes d'ionisation sont connus pour endommager efficacement les oxydes sous irradiation électronique (Feibelman et Knotek, 1978 ; Hobbs et Pascali, 1980 ; Salisbury et al., 1984 ; Hobbs, 1987 ; Turner et al., 1990 ; Cazaux, 1995 ou encore Wang et al., 2000b). Ce type d'endommagement correspond à une rupture des liaisons interatomiques et est appelé radiolyse. Pour vérifier la prépondérance de la radiolyse dans le cas d'une irradiation par des électrons de 300 keV, nous pouvons commencer par évaluer la part des interactions nucléaires durant cette irradiation.

(i) Nombre d'atomes déplacés par collisions nucléaires

Dans le chapitre III, nous avons présenté des estimations des sections efficaces. Nous appliquons maintenant ces calculs à une olivine irradiée avec des électrons de 300 keV. Nous commençons par calculer les sections efficaces de déplacement nucléaire σ_d pour chaque constituant de l'olivine à partir de l'équation E-7. Cette équation fait intervenir l'énergie maximale transférée lors d'une interaction E_m (donnée par l'équation E-6) et l'énergie de seuil de déplacement E_d . Les valeurs du seuil E_d sont difficiles à mesurer et ne sont connues que pour peu de matériaux. Pour l'olivine, ces valeurs n'ont pas encore été déterminées. En suivant les suggestions de Wang et al. (1999), nous avons utilisé une valeur moyenne pour tous les constituants égale à $E_d = 25$ eV. Le tableau V-3 présente les valeurs calculées des énergies maximales transmises et résume les calculs de section efficace de déplacement σ_d pour chaque constituant de l'olivine.

Elément	E_m (eV)	Section efficace σ_d (cm ²)
Oxygène	53	$13 \cdot 10^{-24}$
Magnésium	35	$7 \cdot 10^{-24}$
Silicium	30	$2 \cdot 10^{-25}$
Fer	15	0 ($E_m < E_d$)
$Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$	-	$9 \cdot 10^{-24}$

Tableau V-3 : Valeurs des énergies maximales transmises lors d'une collision et des sections efficaces de déplacement nucléaire pour les constituants de l'olivine sous irradiation électronique (énergie des électrons 300 keV).

Pour une olivine de composition $Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$, une estimation de la section efficace de déplacement est $9 \cdot 10^{-24}$ cm². Si on multiplie cette valeur de section efficace par la fluence nécessaire à la dissociation de l'olivine c'est à dire $3 \cdot 10^{20}$ e/cm², on obtient une valeur de déplacement par atome (dpa) de 0,003 (d'après l'équation E-8). Cette valeur est très faible et ne peut pas rendre compte des changements de structure observés lors cette étude.

(ii) Quantification des défauts créés par ionisation

Examinons le cas des dégâts créés par ionisation. L'interaction des électrons incidents avec les électrons de la cible se traduit par l'émission d'électrons secondaires et Auger de l'atome cible. La charge positive gagnée par l'atome cible peut conduire à son éjection depuis son site par répulsion électrostatique avec son environnement. Lorsque l'atome ionisé est éjecté de son site, il y a formation d'un défaut de Frenkel. Du point de vue microscopique, ce mécanisme est responsable de la création de défauts ponctuels et de la possible désorption des défauts aux surfaces de l'échantillon. Ces phénomènes sont connus sous le nom de ESD pour Electron Stimulated Desorption (Cazaux, 1995 et références citées).

Comme le transfert d'énergie et la création des défauts n'a pas le caractère direct d'une interaction nucléaire, il est plus difficile de quantifier le nombre d'atomes déplacés lors de l'irradiation à partir des valeurs de section efficace. Nous proposons une estimation du nombre de défauts créés basée sur le rendement radiochimique G. En radiolyse, il est couramment évoqué que la nature des dommages est fonction principalement du solide irradié et pas forcément de la particule incidente. Ce coefficient G est d'ailleurs donné pour un type de défaut spécifique à un matériau donné. Le nombre de défauts créés est donné par l'équation E-14. Dans cette expression, E_{eV} représente l'énergie déposée lors de l'irradiation.

$$N_d^{ionis} = G \frac{E_{eV}}{100} \quad (\text{E-14})$$

L'expression E-14 dérive d'un calcul empirique et ne définit qu'une estimation du nombre de défauts créés par radiolyse. Le rendement de radiolyse G est difficile à mesurer et n'est connu que dans peu de matériaux. Pour les silicates, on ne connaît actuellement que le rendement de création de lacunes d'oxygène dans le quartz. Pour le quartz, G est de l'ordre de 10^{-3} (Balanzat et Bouffard, 1993). Nous avons choisi d'utiliser

cette valeur de rendement pour estimer le nombre de lacunes d'oxygène induites par radiolyse dans l'olivine.

Nous allons donc estimer la quantité de défauts d'oxygène dans un cylindre de matière de 1 cm² de surface et de 60 nm d'épaisseur, pour une fluence de 3 10²⁰ e/cm². Pour cela, il faut d'abord calculer l'énergie déposée par un électron à travers 60 nm d'olivine. Ce calcul fait intervenir la perte d'énergie des électrons lors de l'irradiation. Lorsque l'épaisseur *d* est faible, nous pouvons écrire $E_{ev} = (\Delta E/d) \times d$. Le calcul de l'énergie déposée sur l'épaisseur de la lame utilise les équations E-2 et E-3. On peut simplifier le problème en supposant la perte d'énergie des électrons dans la matière négligeable par rapport à l'énergie initiale et donc assimiler la perte d'énergie dE/dx à une constante. Dans ce cas, $\Delta E/d$ vaut la valeur de dE/dx donnée par l'équation E-2.

$$\text{Soit, } -\frac{\Delta E}{d} = \frac{5.09 \times 10^{-25} n}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{3.61 \times 10^5 \tau \sqrt{\tau + 2}}{I_{ev}^{tot}} \right) + F(\beta) \right]$$

On trouve une perte d'énergie de 0,7 eV/nm. En multipliant par la fluence électronique nécessaire à l'écroulement de la structure de l'olivine, on obtient une quantité de défauts d'oxygène de 10¹⁷ défauts dans un volume de matière qui contient 3,3 10¹⁷ atomes d'oxygènes. Il y aurait donc 30% des atomes d'oxygène qui seraient déplacés. Cette quantité d'oxygènes déplacés est cohérente avec la désorption d'oxygène observée (de l'ordre de 10%) à la même fluence. Il ne s'agit bien entendu que d'une estimation mais cela montre que la quantité de défauts produits par ionisation peut être considérable.

2.2.2 Désorption différentielle et diffusion sous irradiation

Au cours de l'irradiation électronique, les expériences et les calculs précédents suggèrent la création d'une très grande quantité de défauts ponctuels dans l'olivine par ionisation. Ces défauts sont vraisemblablement des défauts ponctuels de type Frenkel, soit une lacune et un interstitiel de même espèce. Parallèlement, les variations de composition chimique du volume irradié et les pertes différentielles révèlent une

migration des éléments sous irradiation. En effet, la volatilisation nécessite une mobilité des espèces dissociées depuis le volume jusqu'aux surfaces où elles sont désorbées. La diffusion est donc mise en évidence de manière indirecte par la désorption des espèces dans le vide du microscope.

L'étape 1 est dominée par une perte majoritaire de Mg et de O. Une perte stœchiométrique de Mg et de O a été observée par Salisbury et al. (1984) et par Turner et al. (1990) lors d'expériences d'irradiation électronique de périclases. Dans des oxydes ou des verres irradiés avec des électrons, la perte de O a aussi été largement observée (Feibelman et Knotek, 1978 ; Wong et al., 1986 ; Berger et al., 1987 et Chen et al., 1998). Les mécanismes propres à la radiolyse (mécanismes de Knotek et Feibelman ou Auger que nous avons rappelés dans le chapitre II) permettent de comprendre pourquoi l'oxygène est fortement touché par l'irradiation. Les désexcitations qui suivent l'ionisation d'un atome d'oxygène conduisent ce dernier à être éjecté de son site par répulsion électrostatique. En effet, l'anion O^{2-} peut devenir un ion positivement chargé O^+ ou O^{2+} (voir la figure II-6) qui est dès lors très instable sur son site anionique. L'oxygène est donc mobile sous irradiation. Pour respecter l'électroneutralité locale, si un anion est mobile, sa diffusion doit être couplée à une diffusion cationique. Expérimentalement, nous trouvons que le cation associé est le magnésium.

Dans nos expériences, la radiolyse augmente donc la diffusion des espèces. De nombreux travaux sur les halogénures alcalins avaient déjà montré que la diffusion est stimulée par l'irradiation (par exemple, Cazaux, 1995 ou Jbara et al., 1995). L'augmentation de la diffusivité est d'abord le résultat de la radiolyse de l'olivine mais d'autres phénomènes peuvent intervenir. La volatilisation de magnésium et d'oxygène étant importante dans les zones irradiées, un gradient de composition doit apparaître dans l'épaisseur de l'échantillon. L'émission d'électrons secondaires ou Auger lors de l'ionisation va ensuite créer une polarisation de l'échantillon et conduit à l'apparition d'un champ électrique (Cazaux, 1995). Le champ électrique peut alors devenir une des forces motrices de la diffusion. Les deux phénomènes, gradient de composition et champ électrique, imposent une diffusion unidirectionnelle vers les surfaces libres de

l'échantillon. Cela se vérifie sur le profil de composition effectué après irradiation (figure V-4b) qui ne montre pas d'enrichissement dans le voisinage de la zone irradiée.

En supposant une diffusion unidirectionnelle, nous pouvons tenter d'estimer un coefficient de diffusion phénoménologique D_{O-Mg} associé à la diffusion couplée de l'oxygène et du magnésium durant l'étape 1.

(i) Estimation de la longueur caractéristique de diffusion $\langle x \rangle$

Une des données de nos expériences d'irradiation est la perte élémentaire pour chaque constituant de l'olivine, en particulier pour l'oxygène et pour le magnésium. A partir des conditions expérimentales et de nos observations, nous pouvons déterminer la quantité d'atomes de O ou de Mg qui traverse les surfaces S de l'échantillon pendant un temps donné t. Les atomes mis en mouvement lors de l'irradiation possèdent une longueur caractéristique de diffusion moyenne $\langle x \rangle$. En régime stationnaire de création d'espèces mobiles et dans l'hypothèse d'un flux unidirectionnel, le nombre d'atomes qui quittent l'échantillon provient du volume $S\langle x \rangle$ situé sous les surfaces comme le montre la figure V-10. Le nombre $N_{at.}$ donnant la quantité d'atomes perdus au cours de l'irradiation est donc proportionnel au volume d'après la relation E-15.

$$N_{at.} = \frac{N_{maille}}{V_{maille}} S \langle x \rangle \quad (\text{E-15})$$

où V_{maille} représente le volume d'une maille

N_{maille} le nombre d'atomes par maille

Pour chaque expérience, en supposant que la structure de l'olivine est conservée (c'est à dire en utilisant le volume d'une maille d'olivine), le nombre d'atomes perdus permet de déterminer la longueur $\langle x \rangle$. Des applications numériques sont données dans le tableau V-4.

(ii) Détermination du coefficient de diffusion sous irradiation

La longueur caractéristique de diffusion $\langle x \rangle$ dépend du coefficient de diffusion. Nous allons supposer que cette longueur s'écrit sous la forme de l'équation E-16.

$$\langle x \rangle = \sqrt{Dt} \quad (\text{E-16})$$

Avec $\langle x \rangle$ la longueur caractéristique de diffusion

D le coefficient de diffusion de l'élément considéré

t le temps (la durée de l'expérience jusqu'à la fin de l'étape 1)

Pour chaque expérience, nous connaissons la perte élémentaire en O et Mg grâce à la variation des intensités mesurées par EDS et nous pouvons déterminer une longueur $\langle x \rangle$. Cette longueur, couplée au temps de l'expérience détermine alors un ordre de grandeur du coefficient de diffusion $D_{\text{O-Mg}}$. A partir de ces données (tableau V-4), nous pouvons tracer l'évolution du coefficient de diffusion $D_{\text{O-Mg}}$ sous irradiation en fonction du flux électronique (Figure V-11).

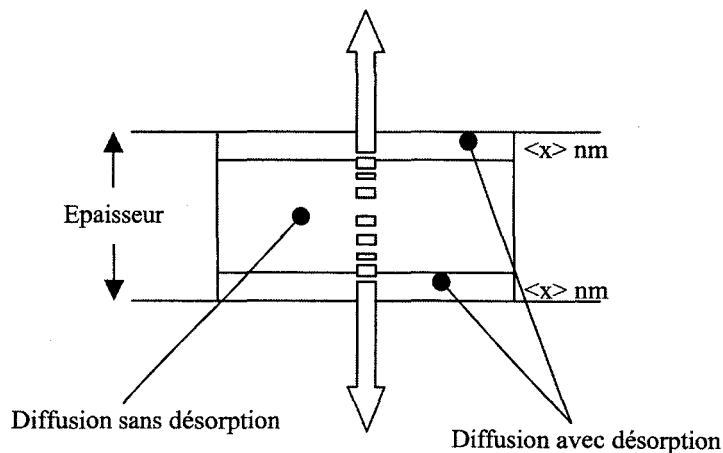


Figure V-10 : Représentation schématique du modèle de diffusion.

Expérience (ε)	Epaisseur (nm)	Flux électronique ($10^{17} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temps (s) celui de la séparation de phase	O perdus	$\langle x \rangle$ (nm)	$D_{\text{O-Mg}}$ (m^2/s)
2	45	15	180	120000	2,5	$3,4 \cdot 10^{-20}$
7	160	3	1200	130000	2,4	$4,8 \cdot 10^{-21}$
4	40	20	150	330000	2,6	$4,5 \cdot 10^{-20}$
11	55	8,3	795	600000	3	$2,4 \cdot 10^{-20}$

Tableau V-4 : Exemple de données expérimentales permettant de mesurer un coefficient de diffusion phénoménologique sous irradiation.

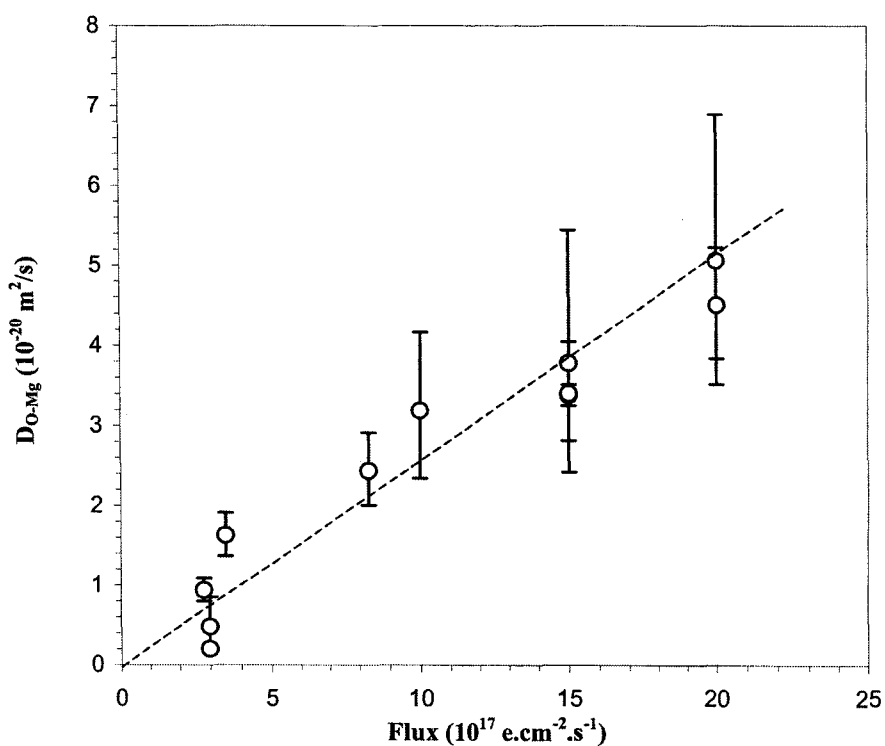


Figure V-11 : Evolution du coefficient de diffusion apparent $D_{\text{O-Mg}}$ dans l'olivine sous irradiation électronique.

La figure V-11 montre que le coefficient de diffusion est proportionnel au flux électronique. Cela confirme que la diffusion est induite par l'irradiation. Les valeurs de coefficients de diffusion estimées correspondent aux ordres de grandeur des coefficients

de diffusion thermiques à plus de 800°C (Jaoul, 1990). De plus, O et Mg, majoritairement mobilisés par la radiolyse, ont les coefficients les plus élevés ce qui bouleverse la hiérarchie généralement établie dans l'olivine avec $D_{Mg} \gg D_O \gg D_{Si}$ (Jaoul, 1990). Sous irradiation électronique, l'ordre est le suivant : $D_{O-Mg} \gg D_{Si} \approx D_{Fe}$.

2.2.3 Séparation de phase

L'irradiation électronique induit la création de nombreux défauts ponctuels d'oxygène et de magnésium qui sont mobiles, comme nous venons de le montrer. La dissociation de l'olivine en cristallites de MgO et en une phase amorphe riche en SiO₂ se produit pour une fluence donnée, soit pour une quantité de défauts ponctuels donnée. Il s'agit donc d'une transformation engendrée par une sursaturation de défauts. Pour une concentration critique, la structure de l'olivine s'écroule favorisant l'apparition d'une phase amorphe.

Des interprétations similaires sont proposées pour expliquer l'amorphisation des zéolites (Wang et al., 2000b) et du quartz (Hobbs, 1979 ; Douillard et Duraud, 1996) sous irradiation électronique. Dans le quartz, l'écroulement de la structure est contrôlé par la concentration en lacunes d'oxygène. Lorsque le nombre des lacunes d'oxygène dépasse un seuil critique, il a perte de connectivité du réseau de tétraèdres SiO₂ (Douillard et Duraud, 1996) et amorphisation.

Pour l'olivine, on peut proposer le schéma suivant : l'irradiation produit une forte concentration de défauts, principalement des paires de Frenkel de type Mg et O puisque les liaisons Mg-O sont les plus faibles. L'excès de lacunes induit un écroulement de la structure de l'olivine. Durant la dissociation, les tétraèdres de SiO₄ sont probablement conservés mais désorientés et forment la phase amorphe. Les interstitiels de Mg et O dans le même temps peuvent se regrouper en petits agrégats qui vont devenir les germes des périclases MgO. Les résultats de microanalyse sur les pertes élémentaires sont aussi en accord avec la création de paires de Frenkel de Mg et de O. Parmi les atomes de Mg et

de O déplacés, une partie se regroupe pour former les cristaux de MgO alors que d'autres, plus proches des surfaces, sont désorbés.

Le caractère ionique du MgO peut expliquer pourquoi cette phase cristallise sous le faisceau. A l'opposé, de nombreuses études sur des polymorphes de SiO₂ (par exemple Gong et al., 1996) montrent une amorphisation du matériau sous irradiation électronique. Il est alors logique de trouver la phase covalente, c'est à dire la phase riche en SiO₂, à l'état amorphe. Pour expliquer l'amorphisation ou la résistance d'un matériau sous irradiation, il existe de nombreux critères dont certains sont basés sur l'ionicté des liaisons. Ces critères sont très discutés et ne rendent pas toujours compte de la réalité expérimentale. On peut toutefois dresser une tendance générale : les matériaux à caractère covalent vont généralement s'amorphiser alors que les matériaux fortement ioniques vont être plus résistant ou bien vont recristalliser (Wang et al., 1999).

2.2.4 Réduction sous irradiation

Durant la séparation de phase, il y a aussi vraisemblablement réduction du FeO par rupture des liaisons FeO qui sont faibles. Nous supposons alors que la réduction du fer est à l'origine de l'écart des courbes de l'oxygène et du magnésium comme le suggère la figure V-8. Il s'agit de l'unique indice de réduction du fer puisque comme expliqué plus haut, nous n'avons pas pu le vérifier sur les clichés de diffraction.

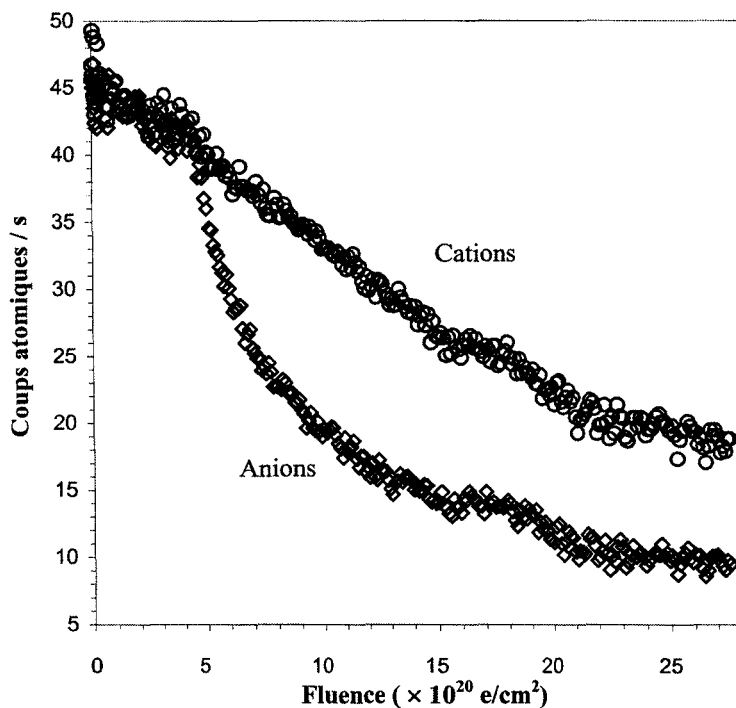


Figure V-12 : Variations des pertes d'oxygène comparées aux pertes de cations en fonction de la fluence (le tout pondéré par la valence respective des éléments, expérience $\epsilon 11$). La déviation des courbes illustre la réduction du SiO_2 qui a lieu durant l'étape 2.

Après l'écroulement de la structure de l'olivine, l'étape 2 se caractérise par une perte importante d'oxygène. Un tel effet peut s'expliquer par une réduction massive de la phase riche en SiO_2 . Wong et al. (1986) ou Chen et al. (1998) ont déjà observé une réduction de SiO_2 sous irradiation électronique par EDS et EELS. Pour nos échantillons, cette réduction est mise en évidence sur la figure V-12 où la perte d'oxygène est comparée à la perte de cations (les pertes sont pondérées par les valences des éléments). La perte préférentielle d'oxygène est le résultat de la disparition des liaisons Si-O certainement au profit de liaisons Si-Si.

2.2.5 Lois cinétiques

Les pertes élémentaires dépendent de la fluence (et non du flux) et de l'épaisseur de la zone irradiée. Nous allons maintenant préciser les lois cinétiques associées à la volatilisation des éléments.

Les régimes de volatilisation (figure V-5) peuvent être modélisés par des expressions cinétiques du premier ordre en $\exp(-t/\tau)$. Pour le magnésium (figure V-13a) et le fer, la volatilisation se fait de manière continue sans rupture de pente, on peut directement modéliser les régimes de volatilisation par des cinétiques du premier ordre en $\exp(-t/\tau)$. Pour l'oxygène (figure V-13b) et le silicium, la présence de deux régimes distincts complique la modélisation. Comme la volatilisation s'accroît durant la deuxième étape, l'étude cinétique porte sur cette étape. Une normalisation I/I_0 est présentée figure V-13b avec un décalage de l'origine des temps au début de l'étape 2.

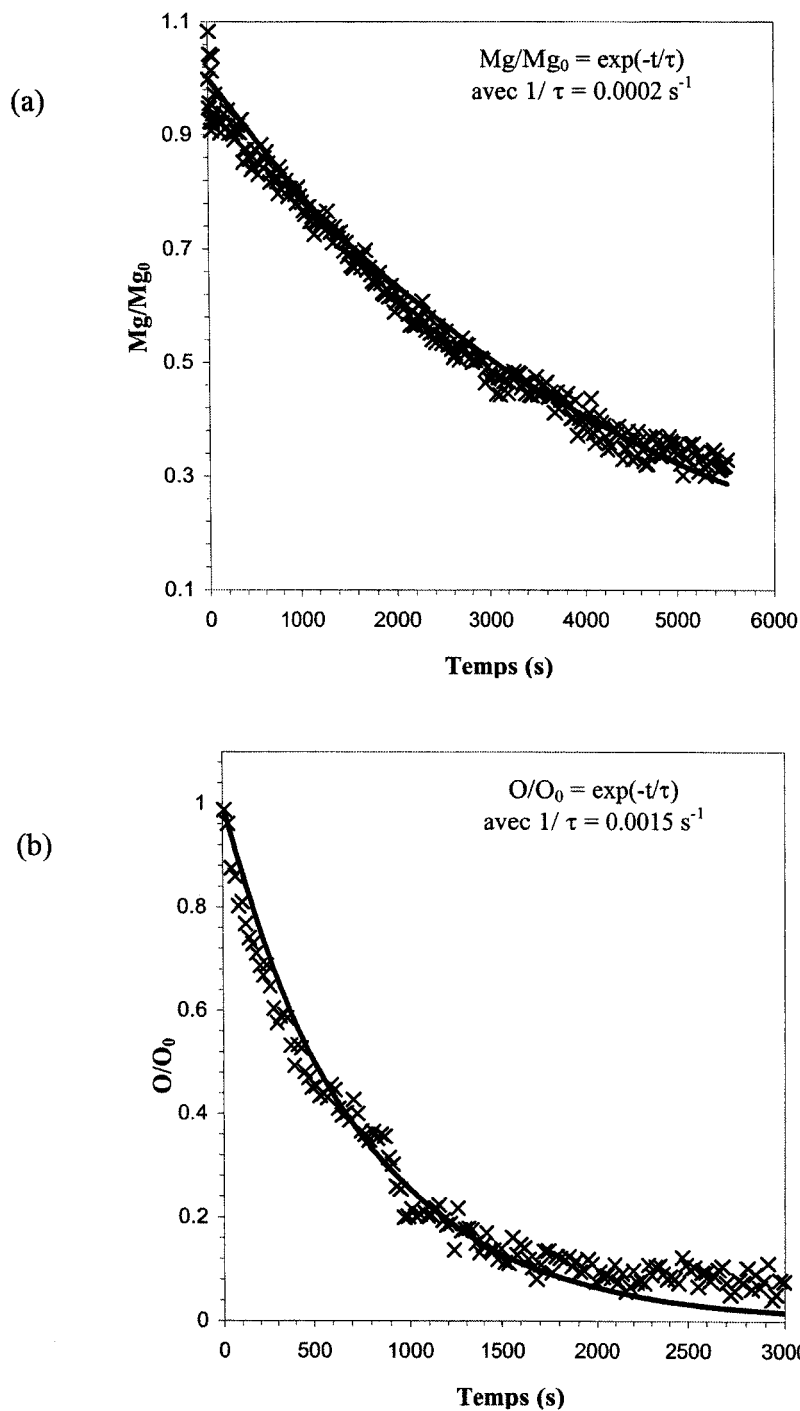


Figure V-13 : Modélisation cinétique de la volatilisation (a) du magnésium (Mg/Mg_0) et (b) de l'oxygène O/O_0 . Les données proviennent de l'expérience $\epsilon 11$. L'évolution de l'oxygène est tracée en fonction du temps d'irradiation pour la deuxième étape (décalage de l'axe des abscisses au début de l'étape 2).

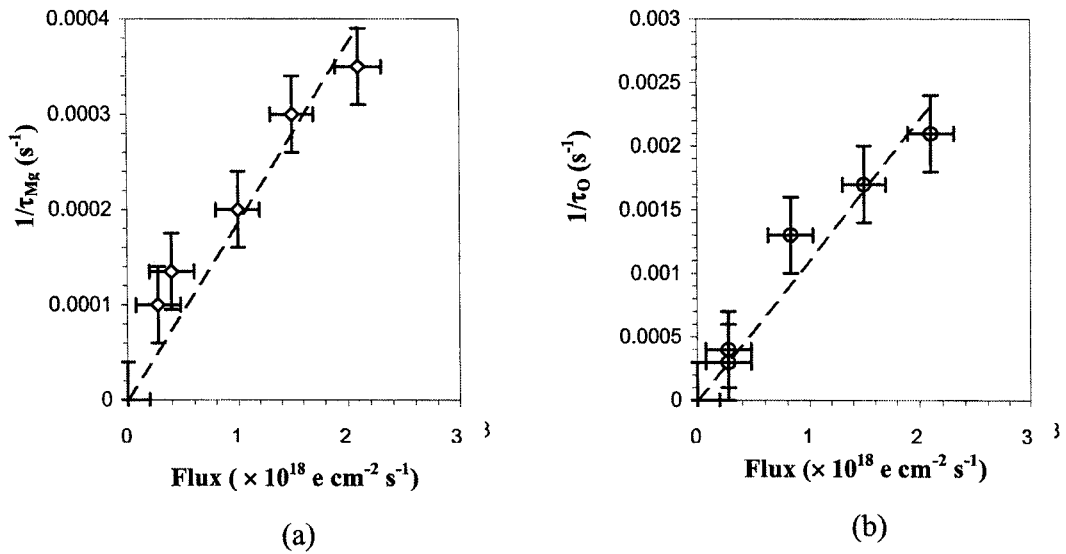


Figure V-14 : Constante de temps en fonction du flux électronique (épaisseur 50 nm). (a) Pour le magnésium. (b) Pour l'oxygène.

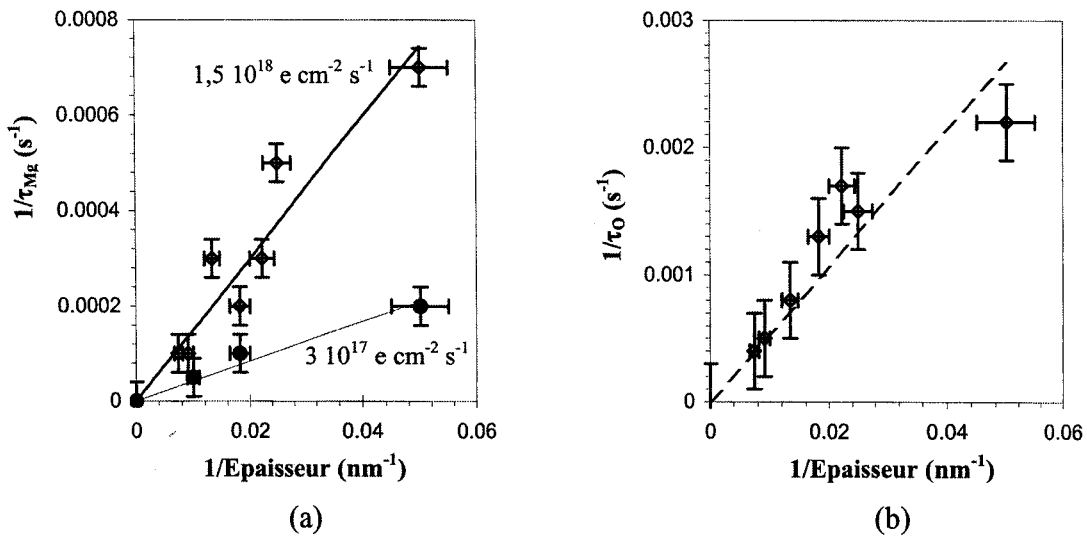


Figure V-15 : Constante de temps en fonction de l'épaisseur. (a) Pour le magnésium, avec deux flux différents, $1,5 \times 10^{18}$ e cm⁻² s⁻¹ et 3×10^{17} e cm⁻² s⁻¹. (b) Pour l'oxygène (flux $1,5 \times 10^{18}$ e cm⁻² s⁻¹).

Le flux d'électrons joue un rôle purement cinétique. La fluence totale gouverne la quantité de défauts et donc l'ampleur de la volatilisation. Les constantes de temps τ sont donc inversement proportionnelles au flux comme le montre la figure V-14. L'épaisseur est connue pour être un paramètre important dans le développement de modifications sous irradiation (Chen et Humphreys, 1999). Les changements relatifs de composition que nous observons sont effectivement dépendants de l'épaisseur. Cela se vérifie sur la figure V-15 avec une proportionnalité entre la constante de temps τ et l'épaisseur de la zone irradiée.

Connaissant les dépendances des constantes de temps, nous pouvons préciser la loi de volatilisation élémentaire E-17 en faisant intervenir le flux d'électrons F , le temps d'irradiation t , l'épaisseur de zone analysée e et une constante α .

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-\alpha \frac{F \times t}{e}\right] \quad (\text{E-17})$$

Dans cette équation, on retrouve le rôle primordial de la fluence (= flux \times temps) et de la proximité des surfaces, paramétrée ici par l'épaisseur de l'échantillon.

Même si notre modèle s'applique à une lame mince de MET, les lois de volatilisation élémentaires permettront en adaptant les paramètres épaisseur et flux d'estimer les modifications de poussières sub-micrométriques soumises à une irradiation intense.

3 Comportement des verres sous irradiation électronique

Le but des expériences suivantes est d'examiner le rôle d'une irradiation ionisante sur la recristallisation de verres silicatés. Nous utilisons toujours la même méthodologie, en irradiant des échantillons de MET *in-situ* avec les électrons du microscope. Le verre est de composition MgSiO_3 . Les expériences sont réalisées à la fois sur le verre de composition MgSiO_3 et sur un même verre préalablement irradié avec des ions He^+ de 50 keV (fluence 10^{18} He/cm^2). L'objectif de la pré-irradiation ionique est de simuler le séjour des silicates dans le milieu interstellaire (chapitre IV). Comparés aux expériences sur l'olivine, les résultats qui vont suivre sont obtenus dès 10^{16} e/cm^2 , ce qui bien inférieur aux fluences associées aux évolutions de l'olivine.

3.1 Evolution de la microstructure

Avant irradiation, le cliché de diffraction électronique de l'échantillon présente un halo diffus (figure V-16a) caractéristique d'un matériau amorphe. Il n'y a pas de structure particulière observable dans le verre (figure V-17a). L'irradiation électronique à température ambiante induit des modifications rapides de la structure du verre. Nous présentons d'abord l'évolution du verre initial avant de décrire celle de l'échantillon pré-irradié.

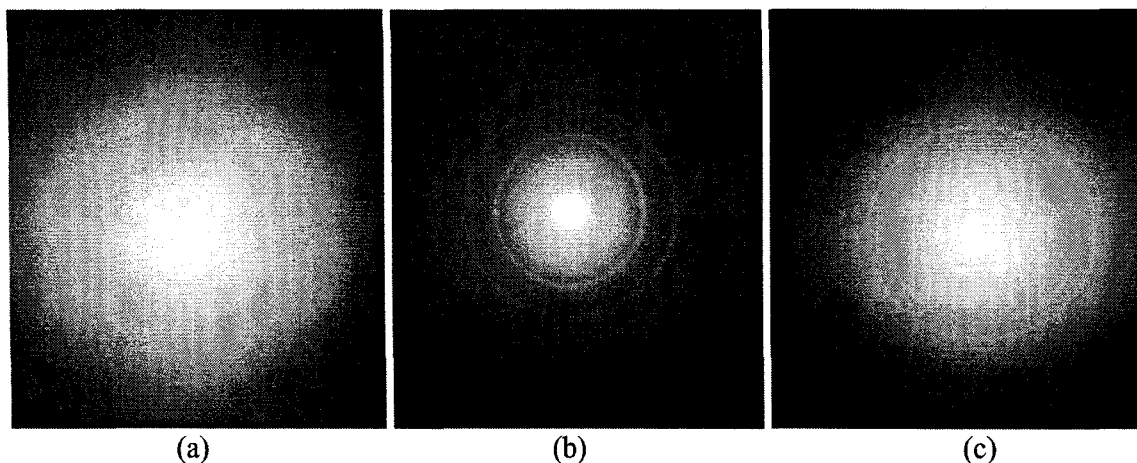


Figure V-16 : (a) Cliché de diffraction du verre initial. (b) Après une fluence de $3 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$, il y a apparition d'anneaux sur les clichés de diffraction indiquant la cristallisation de périclases. (c) Après une fluence $5 \cdot 10^{18} \text{ e/cm}^2$, les anneaux de MgO sont progressivement remplacés par des anneaux caractéristiques de forstérite.

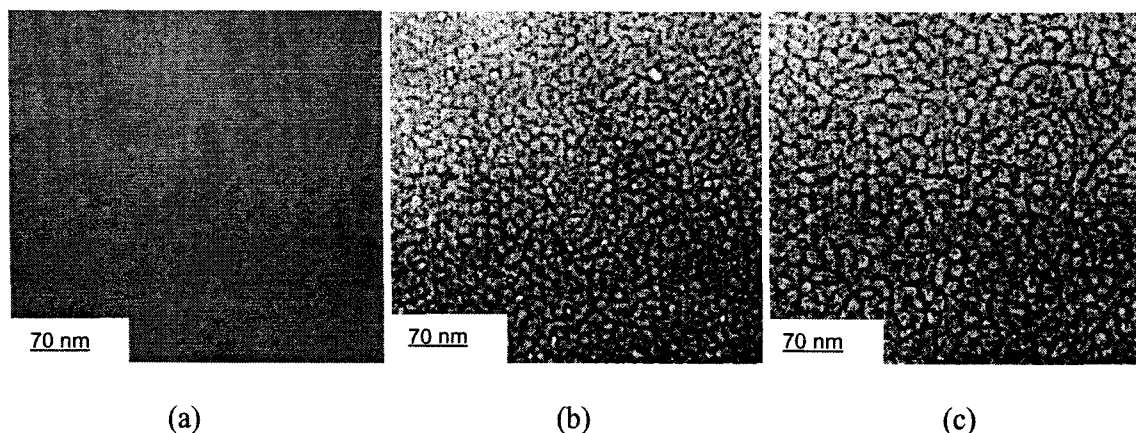


Figure V-17 : Micrographie en champ clair illustrant l'évolution structurale du verre en fonction de la fluence. (a) Dans l'échantillon avant irradiation, il n'y a pas de texture particulière visible. (b) Des domaines apparaissent très rapidement dans l'échantillon. Cette micrographie montre la microstructure pour une fluence de $3 \cdot 10^{16} \text{ e/cm}^2$. A ce stade, le matériau est toujours amorphe. (c) Après $7 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$, la taille des domaines a augmenté. Il y a maintenant présence de cristallites de MgO.

3.1.1 Texture et croissance de domaines biphasés

Dès que le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon, des changements de structure ont lieu dans le verre. Des bulles et une structure apparaissent dans le matériau irradié (figure V-17b et V-18). Progressivement, les bulles disparaissent et il ne reste plus que les domaines de taille nanométrique (figure V-18b et figure V-17c). La taille des domaines a été mesurée par transformée de Fourier des micrographies en champ clair. Le logiciel « Scion Image v.4.0.2. » a été utilisé pour ce calcul sur des sélections de 128x128 ou 256x256 pixels (soit des zones de 300x300 nm ou 600x600 nm). Après traitement, l'image des domaines est un anneau caractéristique d'une répartition isotrope et dont le rayon peut être relié à la taille moyenne des domaines (figure V-19 en encart).

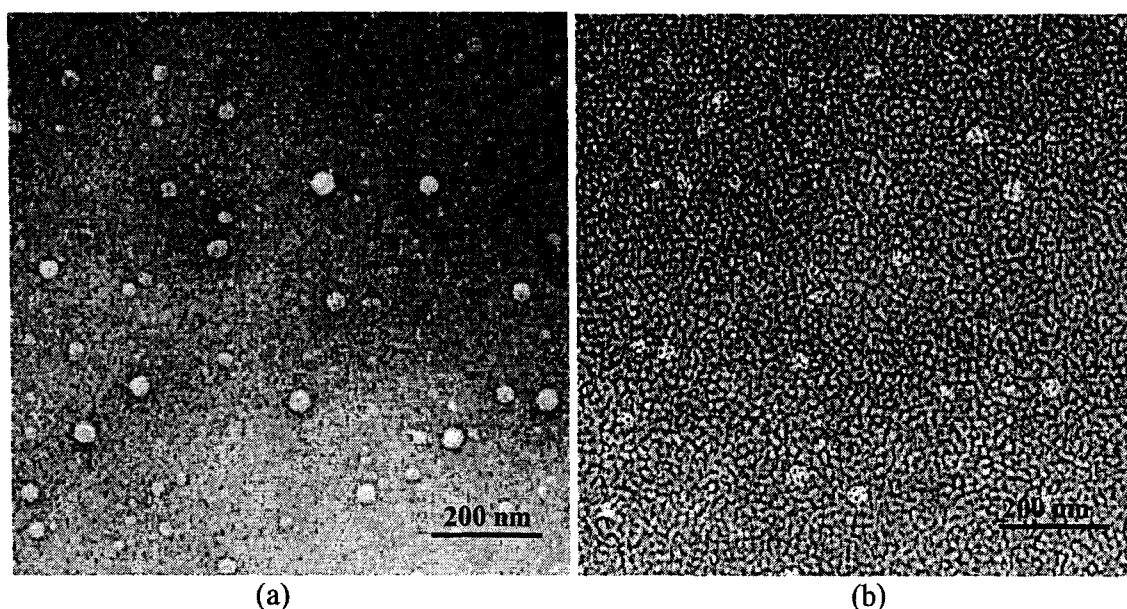


Figure V-18 : Evolution du verre sous faisceau électronique. (a) Très rapidement, des bulles d'oxygène se forment dans le volume irradié. (b) Les bulles d'oxygène disparaissent ensuite au profit d'une structure nanométrique.

La taille des domaines augmente avec la fluence (figure V-17b et V-17c). Nous présentons sur la figure V-19 l'évolution de la taille des domaines en fonction de la racine cubique du temps d'irradiation. En effet, la croissance des domaines (figure V-19)

est proportionnelle à $t^{1/3}$. Ce comportement est fréquent pour les transformations de phase gouvernées par la diffusion (Zarzycki, 1982).

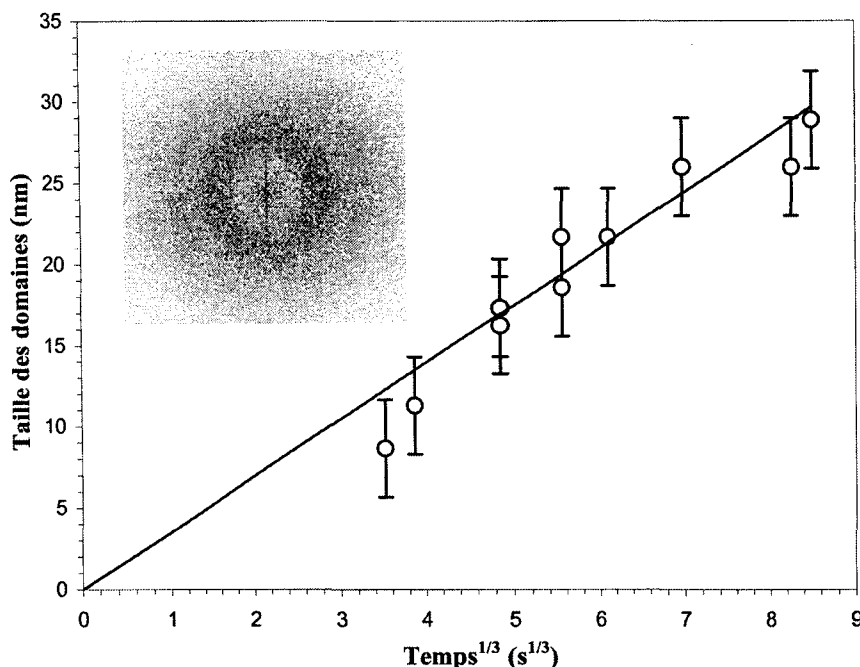


Figure V-19 : Evolution de la taille des domaines en fonction du temps d'irradiation électronique. L'évolution est linéaire avec le temps à la puissance un tiers. La taille des domaines est déterminée à partir des transformées de Fourier présentées en encart.

3.1.2 Cristallisation

Le matériau irradié reste amorphe jusqu'à une fluence de $3 \cdot 10^{17}$ e/cm². Au-delà de cette fluence, des cristallites apparaissent. Ces cristallites sont révélés par les anneaux de diffraction (figure V-16b). Les anneaux sont d'abord relativement larges car les cristallites sont de petite taille. En augmentant la fluence, les anneaux s'affinent indiquant une croissance des germes initiaux. Les distances d_{hkl} des anneaux correspondent aux réflexions les plus intenses du périclase MgO (0,212 ; 0,152 et 0,121 nm). Les cristallites de MgO sont contenus dans une matrice amorphe (par conséquent appauvrie en MgO) qui est révélée par la subsistance du halo diffus.

Si on augmente encore la fluence, de nouveaux anneaux apparaissent alors que ceux caractéristiques du MgO disparaissent. Pour une fluence de $5 \cdot 10^{18}$ e/cm², les anneaux présents sur les clichés de diffraction (figure V-16c) correspondent aux réflexions de la forstérite dont les réflexions intenses sont positionnées à 0,396 nm, 0,283 et 0,276 nm. Une fois encore, la subsistance d'un halo diffus traduit une cristallisation incomplète.

La cinétique de cristallisation augmente avec le flux utilisé mais les transformations de phase se produisent à une fluence donnée : $3 \cdot 10^{17}$ e/cm² pour la cristallisation de MgO et $5 \cdot 10^{18}$ e/cm² pour la cristallisation de Mg₂SiO₄ dans le cas du verre initial. L'élévation de température sous le faisceau du microscope étant proportionnelle au flux, les cristallisations qui se produisent à des fluences données ne sont pas thermiquement activées.

3.1.3 Cas de l'échantillon pré-irradié

Le verre est toujours amorphe après irradiation avec des ions hélium de 50 keV. Il contient une grande quantité de bulles (figure V-20). Les bulles, de diamètres apparents compris entre 10 et 150 nm, sont vraisemblablement des bulles d'hélium. L'apparition de ces bulles après irradiation a déjà été discutée dans le chapitre IV.

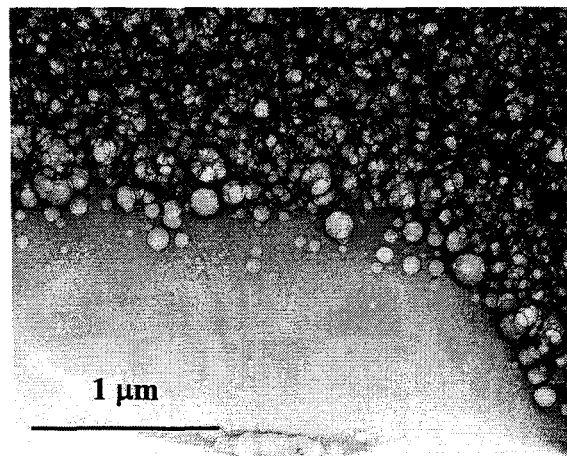


Figure V-20 : Micrographie de MET en champ clair d'un verre pré-irradié avec des ions He^+ de 50 keV. Une grande quantité de bulles est présente dans l'échantillon, résultant de l'implantation puis de la précipitation des héliums.

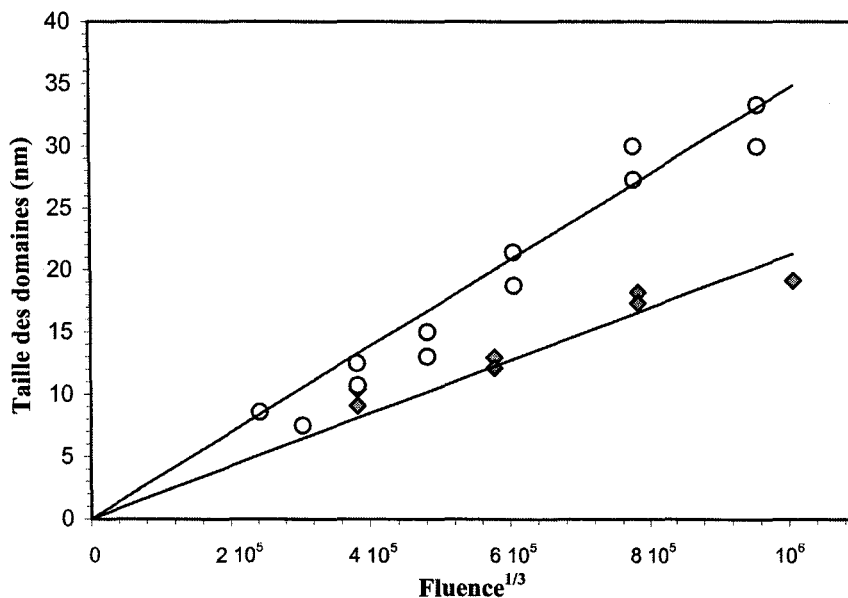


Figure V-21 : Evolution de la taille des domaines en fonction de la fluence (à la puissance 1/3). Les deux courbes (points grisés pour un verre initial et points blancs pour le verre pré-irradié) permettent une comparaison des cinétiques de mûrissements des domaines sous irradiation électronique. Les domaines évoluent plus rapidement dans le cas du verre pré-irradié.

On ne retrouve pas de bulles dans les régions les plus fines de l'échantillon. En effet, ces régions d'épaisseur faible sont transparentes aux ions He^+ accélérés à 50 keV. En utilisant TRIM, on montre que l'épaisseur moyenne d'implantation d'ions He^+ dans ce type de verre est de 450 nm. On ne retrouve que 1% des ions dans les 100 premiers nanomètres de l'échantillon, ce qui explique la faible densité de bulles dans les zones les plus fines.

Le verre pré-irradié avec des ions He^+ présente les mêmes transformations de phase que le verre initial sous irradiation électronique, avec la même succession d'événements. Des domaines apparaissent dans le matériau amorphe, suivis par la formation de cristallites de MgO puis de forstérite. Toutefois, les deux verres diffèrent par les cinétiques de réaction. Le verre pré-irradié est plus sensible à l'excitation électronique. La croissance des domaines est 5 à 10 fois plus rapide dans le cas du verre pré-irradié (figure V-21). De même, les cristallisations du périclase et de la forstérite apparaissent pour des fluences plus faibles, respectivement $2 \cdot 10^{17}$ et 10^{18} e/cm² (à comparer aux $3 \cdot 10^{17}$ et $5 \cdot 10^{18}$ e/cm² du verre initial).

En plus de ces considérations cinétiques, on observe aussi une évolution des bulles d'hélium durant l'irradiation électronique (figure V-22). Les bulles disparaissent sous le faisceau d'électrons, montrant ainsi que de la diffusion élémentaire se produit sous irradiation électronique.

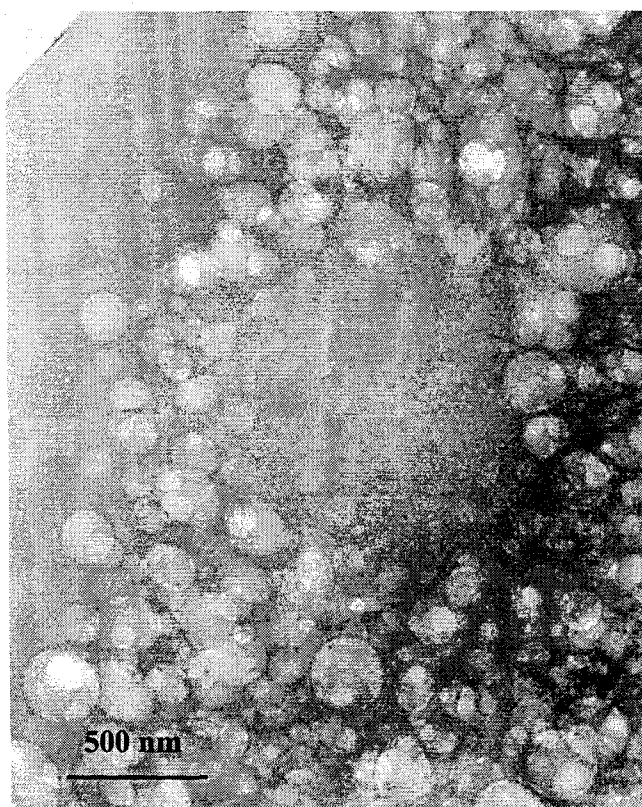


Figure V-22 : Micrographie d'un verre pré-irradié après irradiation électronique. Le faisceau d'électrons a été focalisé sur une zone contenant une forte densité de bulles d'hélium (fluence = $5 \cdot 10^{18} \text{ e/cm}^2$). Après irradiation électronique, les bulles d'hélium ont disparu de la zone irradiée, dans laquelle une structure nanométrique est apparue.

3.2 Discussion

3.2.1 Radiolyse du verre MgSiO_3

Comme nous l'avons déjà évoqué, les phénomènes d'ionisation vont pouvoir induire la radiolyse du matériau. Une conséquence de la radiolyse est d'induire une mobilité atomique accrue et des changements de structure dans les oxydes (Hobbs, 1979 ; Cazaux, 1995 ; Devanathan et al., 1998). Ces changements font intervenir la rupture des liaisons, des modifications des angles de liaison (en particulier l'angle Si-O-Si, Boizot et al., 1999) et donc un repositionnement des atomes dans des configurations plus stables.

La radiolyse du verre est ici clairement mise en évidence par l'apparition de bulles dès les premiers instants de l'irradiation. Sous irradiation ionisante, la diffusion atomique favorise la migration d'oxygène et la précipitation sous forme de bulles. Cela a déjà été observé dans un certain nombre d'oxydes et de verres, l'apparition de bulles de gaz est interprétée comme le résultat de la radiolyse et de la précipitation locale d'oxygène moléculaire O_2 (Feibelman et Knotek, 1978 ; Wong et al., 1986 ; Berger et al., 1987 ou Weber et al., 1997). Pour nos expériences, la proximité des surfaces et l'augmentation de la fluence font ensuite disparaître les bulles. Néanmoins, on en retrouve en périphérie des zones irradiées (figure V-23), où la fluence est beaucoup plus faible. Enfin, la quantité d'oxygène qui a précipité est trop faible pour être détectée en microanalyse et pour que l'on puisse quantifier le nombre d'atomes impliqués.

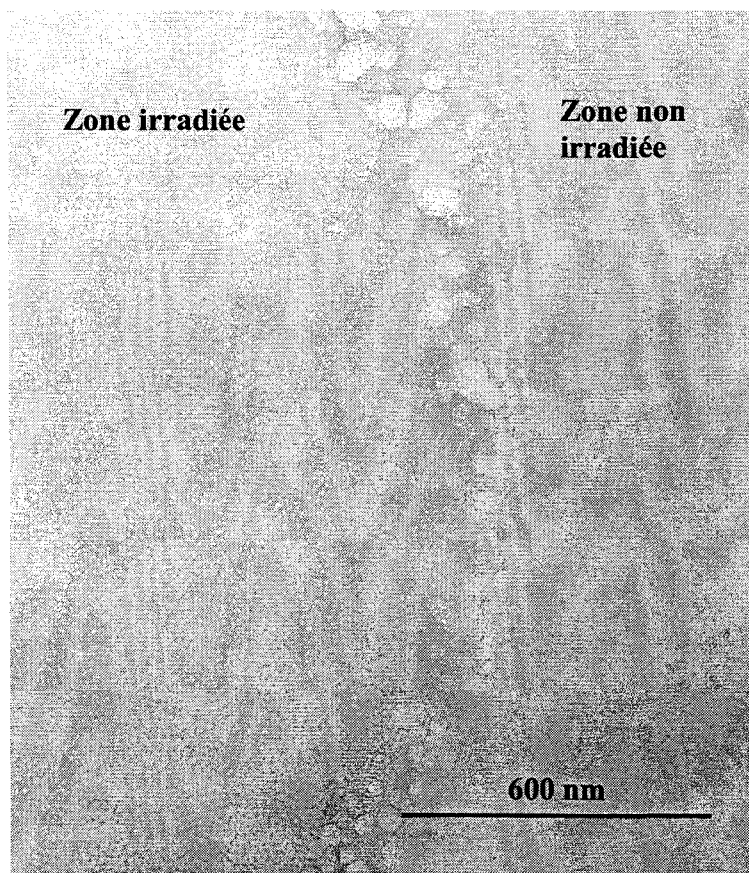


Figure V-23 : Micrographie en champ clair d'un bord de zone irradiée. On retrouve la texture dans la zone irradiée délimitée par des bulles d'oxygène.

L'irradiation électronique induit ensuite des modifications de structure qui se déroulent en plusieurs étapes que nous allons maintenant interpréter.

3.2.2 Transformation spinodale et cristallisation

Le verre évolue d'abord avec l'apparition de domaines nanométriques. Pour des fluences inférieures à $3 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$, il n'y a pas de nucléation de cristaux et le matériau est toujours amorphe. L'absence de phase cristalline montre que les domaines sont formés par décomposition spinodale.

(i) Transformation spinodale

Il s'agit d'un processus analogue à une démixtion en phase liquide. L'interdiffusion MgO-SiO₂ sous irradiation donne naissance à deux types de domaines : certains enrichis en MgO (appauvris en SiO₂) et d'autres appauvris en MgO (enrichis en SiO₂ par conséquent). Cette transformation de phase indique que le SiO₂ et le MgO ne sont pas miscibles en proportion molaire 50-50% avec nos conditions expérimentales. Cette séparation de phase n'est pas surprenante puisque le diagramme de phase SiO₂-MgO (figure V-24) présente une cloche d'immiscibilité à haute température voisine du domaine de composition qui nous intéresse (Dalton et Presnall, 1997). Si on extrapole les courbes d'immiscibilité à basse température (cette hypothèse est validée par le fait qu'un verre est structurellement l'analogue d'un liquide figé), la composition 50-50% molaire se trouve dans le domaine d'immiscibilité. En conséquence, si on apporte l'énergie nécessaire à la diffusion, le verre tend à se décomposer en domaines riches en MgO et riches en SiO₂. Dans le cadre de nos expériences, la diffusion n'est pas thermiquement activée mais résulte de l'ionisation des atomes du matériau par les électrons incidents.

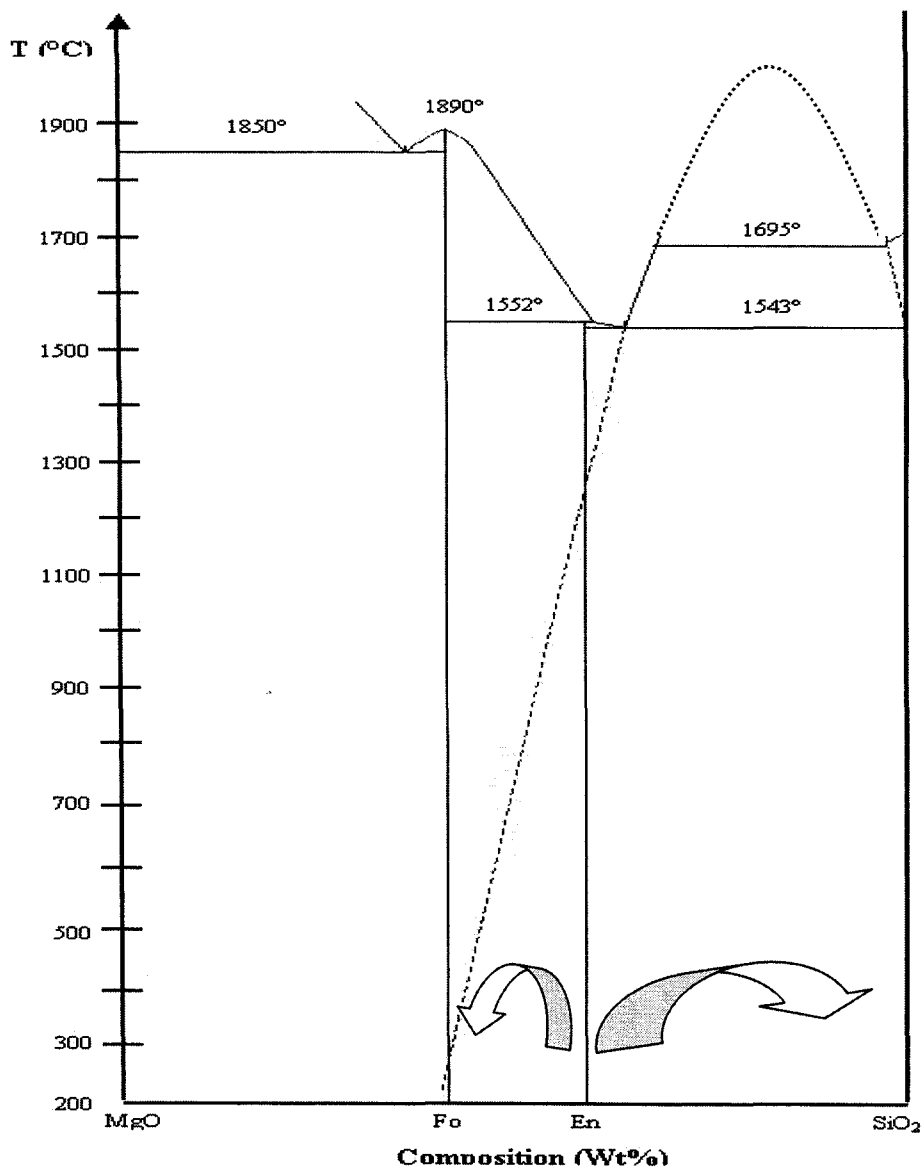


Figure V-24 : Diagramme de phase SiO₂-MgO simplifié. La courbe en pointillé délimite le domaine d'immiscibilité par extrapolation depuis les hautes températures de la cloche de démixion.

Les domaines ont un aspect « d'éponge » non sphérique présentant un fort degré de connectivité (figures V-17 et V-18). Il s'agit d'une morphologie typique de décomposition spinodale (Zarzycki, 1982). La transformation spinodale ne nécessite pas de sites de nucléation. Elle se caractérise par une fluctuation de la composition au cours

du temps (figure V-25) jusqu'à ce que les compositions extrêmes en SiO_2 et MgO soient atteintes.

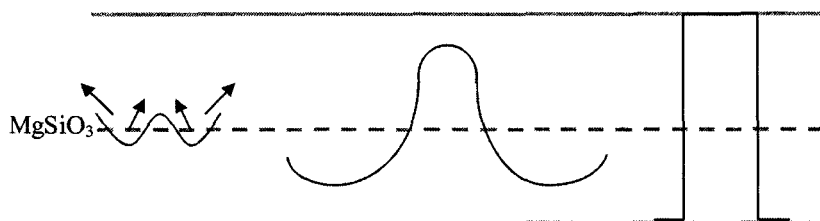


Figure V-25 : Représentation schématique de la transformation spinodale. La concentration varie régulièrement et continûment dans l'espace et dans le temps.

(ii) Cristallisation

La deuxième étape de transformation du verre est l'apparition de nanocristaux de périclase. La cristallisation se produisant à une fluence donnée, nous pouvons supposer que l'existence des nanocristaux correspond à une concentration critique dans les domaines riches en MgO créés par la décomposition spinodale. Les cristallites de MgO précèdent la formation de forstérite.

L'origine de cette succession de cristallisation est vraisemblablement cinétique. Il est en effet plus facile de construire le réseau cristallin du périclase, par opposition, la formation de la forstérite nécessite la création d'une structure plus complexe mettant en jeu un plus grand nombre d'atomes, ce qui demande plus de temps. En plus de la radiolyse qui induit la diffusion nécessaire à la nucléation des premiers germes cristallins, la cristallisation profite aussi d'une force motrice thermodynamique puisque l'enthalpie libre de formation du cristal est plus faible que celle d'un verre.

Remarquons enfin que les cristaux sont de la forstérite et pas de l'enstatite alors que le verre de départ est de composition MgSiO_3 . Cela peut s'expliquer par les premiers stades de la décomposition qui conduisent à l'apparition de domaines riches en MgO .

C'est vraisemblablement au cœur des domaines riches en MgO que nucléent les cristaux de forstérite.

3.2.3 Influence de la pré-irradiation He⁺

L'échantillon pré-irradié présente la même évolution que le verre initial. La séquence de modifications commence par une décomposition spinodale, suivie de la cristallisation de périclase avant la formation de la forstérite. Les cinétiques de transformations sont toutefois fort différentes. Le verre pré-irradié se transforme en effet 5 à 10 fois plus vite que le verre initial. La croissance des domaines durant l'irradiation électronique s'apparente à un mûrissement d'Ostwald (en $t^{1/3}$) et est gouvernée par des mécanismes diffusionnels. La pré-irradiation a une influence sur la mobilité atomique, et donc sur la recristallisation sous irradiation électronique. Deux raisons peuvent être invoquées pour rendre compte de la cinétique plus rapide.

(i) Présence de défauts dans le matériau pré-irradié

La pré-irradiation avec des ions He⁺ est susceptible d'avoir augmenté la concentration de défauts ponctuels dans le verre. La présence d'une grande quantité de défauts ponctuels après irradiation a été montré par des expériences de montée de dislocations (Sasajima et al., 1999). La concentration en défauts permettrait dans notre cas une augmentation de la diffusion et donc un mûrissement des domaines et une cristallisation de forstérite plus rapides.

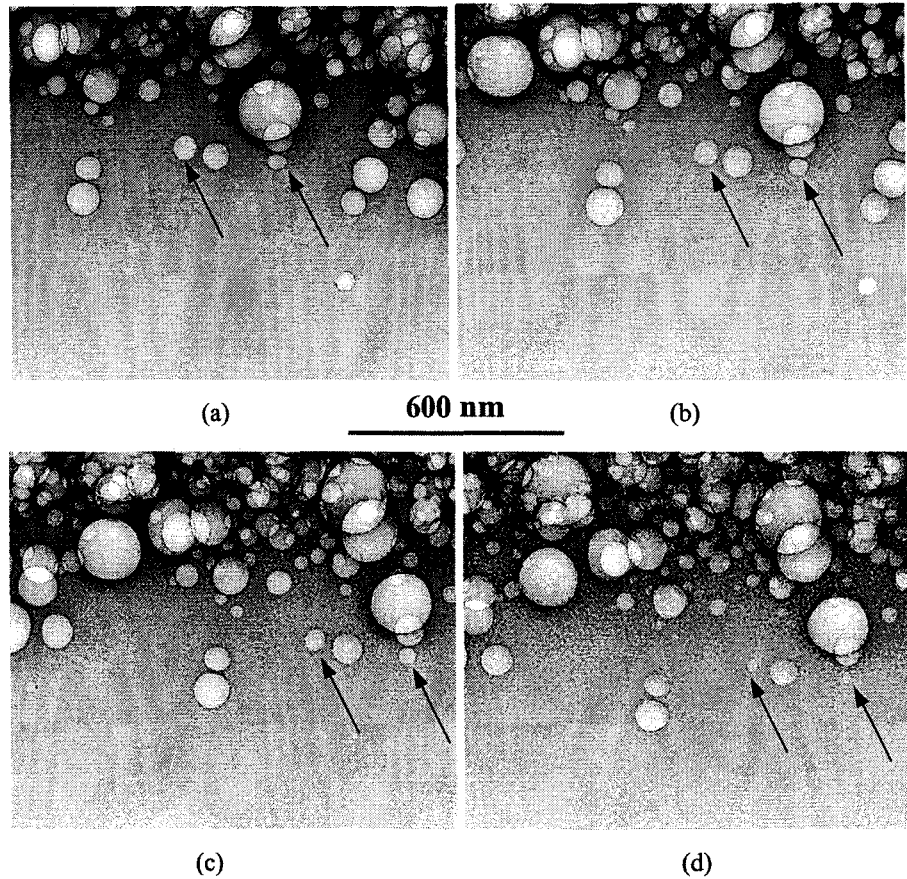


Figure V-26 : Diminution de la taille des bulles d'hélium sous irradiation électronique. (a) micrographie avant irradiation. (b) fluence $2 \cdot 10^{16} \text{ e/cm}^2$. (c) fluence 10^{17} e/cm^2 . (d) fluence $2 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$. A ce stade, la décomposition du verre est bien visible.

(ii) Augmentation des surfaces libres

La présence de nombreuses bulles dans le matériau augmente significativement la quantité de surfaces libres dans l'échantillon. Les bulles peuvent agir comme des sites préférentiels de nucléation et attirer les espèces mobiles. Une des forces motrices supplémentaires est la réduction de l'énergie de surface jusqu'à disparition complète des bulles dans la zone irradiée (figure V-26).

CHAPITRE VI

IMPLICATIONS ASTROPHYSIQUES

A l'aide des résultats des expériences précédentes, nous allons maintenant tenter de préciser les évolutions attendues des silicates sous irradiation dans les différents milieux astrophysiques. Le choix de la nature des irradiations a été fait en adéquation avec les phénomènes physiques correspondant aux différents environnements interstellaires et circumstellaires. Dans la première partie de ce chapitre, nous discutons des irradiations ioniques et de l'évolution des silicates avant leur incorporation autour des étoiles jeunes. Ensuite, nous étudions les évolutions des poussières issues du MIS qui peuplent les environnements des étoiles en formation et qui se retrouvent incorporées aux disques protoplanétaires autour des étoiles jeunes. Pour ces milieux, nous discutons la possibilité d'infléchir les caractéristiques des silicates sous l'action de radiations ionisantes.

1 Evolution des silicates interstellaires

La poussière silicatée interstellaire est sujette à de nombreux processus physico-chimiques susceptibles de l'altérer. De petite taille (typiquement 200 nm), elle présente un rapport surface/volume (S/V) qui la rend particulièrement exposée à l'irradiation. Comme nous en avons discuté dans le premier chapitre, il est probable que les poussières interstellaires soient irradiées par un flux d'ions légers accélérés lors de la propagation des ondes de choc de supernovae (Jones, 2000 ou Demyk, 2000).

1.1 Amorphisation

Les poussières sont issues des étoiles en fin de vie. Or une partie de ces poussières est initialement cristalline (par exemple, Lequeux, 2000). Pourtant, aucune trace de silicate cristallin n'est détectée dans le MIS laissant supposer une amorphisation des silicates durant leur séjour dans le milieu interstellaire. Nos expériences montrent que les silicates cristallins (olivine ou pyroxène) s'amorphisent sous irradiation d'ions He^+ de relativement basses énergies. L'olivine, en particulier, est amorphisée par un

bombardement d'ions He^+ (d'énergie 4 keV) pour une fluence critique comprise entre 10^{16} et $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. Pour des énergies plus élevées, typiquement 10 keV, la fluence critique d'amorphisation est inférieure à $10^{18} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ à la fois pour l'olivine et pour le pyroxène. Les fluences et les énergies que nous avons utilisées sont comparables à ce que l'on peut attendre d'une irradiation dans le milieu interstellaire. Dans ces conditions, les chocs relativement rapides de vitesse de l'ordre de 200 km/s sont capables d'amorphiser les silicates cristallins du MIS. Plus généralement, les grains de taille comparable à la profondeur d'implantation des ions hélium peuvent être totalement amorphisés. La propagation des ondes de choc de supernovae permet donc d'expliquer les observations en spectroscopie infrarouge de la poussières silicatées qui ne montrent pas de signatures cristallines.

1.2 Evolutions chimiques

En plus des évolutions de structure, nos expériences montrent que les olivines subissent un fractionnement chimique important, avec une diminution des rapports atomiques O/Si et Mg/Si. Les échantillons de pyroxènes sont moins sensibles. Pour les pyroxènes, les modifications chimiques sont très limitées et sont restreintes à des épaisseurs extrêmement faibles de quelques nanomètres.

Des évolutions de composition chimique dans l'olivine avaient déjà été observées par Bradley (1994) lors d'irradiation avec des protons (de 20 keV) et par Dukes et al. (1999) dans le cas d'une irradiation avec des ions hélium (de quelques keV). Par rapport à ces travaux, la géométrie des échantillons utilisés permet une meilleure quantification des modifications chimiques en fonction de la taille des poussières.

1.2.1 Modifications chimiques des olivines

La forme biseautée des échantillons permet une variation continue de l'épaisseur de matériau irradié. Cette configuration géométrique a donc permis d'étudier l'effet de

taille sur les modifications chimiques. Rappelons aussi, que le rapport S/V de nos échantillons pour les faibles épaisseurs est comparable à celui des poussières.

Les résultats de nos irradiations montrent que les régions les plus fines présentent le plus d'évolution chimique. Les zones d'épaisseur inférieure à 50 nm voient leur composition initiale de $O/Si=4$ et $Mg/Si=1,8$ évoluer vers 3 et 1 respectivement. L'évolution chimique résulte de l'interaction ions-matière et du mécanisme de pulvérisation différentielle entre O, Mg et Si. La présence de surfaces libres augmente de manière significative la perte de masse mais aussi les effets différentiels. En plus du mécanisme classique durant lequel un atome de la cible est chassé par la surface supérieure, les atomes déplacés près de la face arrière de l'échantillon peuvent atteindre la surface de la lame et s'échapper au travers de cette surface. En conséquence, pour une énergie de 4 keV, les changements chimiques sont deux fois plus importants dans les zones d'épaisseur 40-50 nm que dans les zones plus épaisses de 100 nm. Durant un choc de supernovae, les grains de silicates avec un diamètre de l'ordre de la profondeur d'implantation des ions accélérés vont subir une importante érosion différentielle et donc une évolution chimique significative.

Dans le MIS, les processus de collisions grains-grains sont susceptibles de remanier constamment la taille des poussières. La fragmentation des gros grains dans des collisions se traduit par une augmentation de la quantité de petites poussières. La fragmentation est le processus dominant puisque l'on observe une réduction de taille de grain au cours du vieillissement des nuages interstellaires (Jones, 2000 ; Witt, 2000). Ces petits grains devraient, selon nos résultats, tous subir une irradiation telle que leur chimie soit modifiée. La composition des silicates qui ont séjourné dans le MIS risque donc d'en être fortement affectée avec une évolution globale vers une composition de type pyroxène ($O/Si=3$ et $Mg/Si=1$). Une telle évolution est en accord avec les observations de silicates riches en pyroxènes dans les environnements d'étoiles en formation (Dorschner et al., 1988 ; Bowey et al., 1998 ; Demyk et al., 1999 ; Demyk, 2000).

1.2.2 Enrichissement élémentaire du gaz par rapport à la poussière

Nos résultats montrent que durant la propagation d'une onde de choc de supernovae, le magnésium et l'oxygène sont préférentiellement désorbés des silicates. Par contre, le milieu interstellaire est caractérisé par des rapports d'éléments présents dans le gaz et dans les grains qui montrent un enrichissement en silicium dans le gaz (Tielens, 1998 ; Jones, 2000). Cette observation pourrait signifier que le silicium est plus facilement érodé de la poussière, ce qui est contraire aux résultats de nos expériences et de nos simulations de pulvérisation dans les silicates, à moins qu'une partie du silicium soit contenue dans d'autres phases, comme des nanoparticules de silicium pur ou très enrichies en silicium (Witt et al., 1998). Dans cette hypothèse, le silicium pourrait se trouver dans des phases plus sensibles à l'érosion que les silicates et donc être facilement libéré des poussières expliquant l'enrichissement du gaz (Tielens, 1998). Un autre processus, encore inconnu, pourrait aussi se superposer à la simple érosion des grains dans les ondes de choc et enrichir le gaz en silicium. Quoiqu'il en soit, notre compréhension des processus qui opèrent à grande échelle dans le MIS n'est pas complète.

1.2.3 Phénomènes de réduction

Le fer est un constituant abondant de la poussière, il est presque aussi abondant que le silicium (Snow et Witt, 1996). Pourtant, la manière dont le fer est incorporé à la poussière interstellaire est encore largement débattue. Plusieurs possibilités d'incorporation existent, sous forme de petits grains ou d'inclusions d'oxydes, sous forme d'inclusions métalliques dans les silicates (Kemper et al., 2002) ou simplement en solution solide dans les silicates (Tielens et al., 1990).

Sous irradiation ionique, le fer est l'élément le moins affecté par la pulvérisation. Élément le plus lourd des échantillons de silicates irradiés, il n'est pas érodé et tend à rester dans le matériau irradié. Puisque l'oxygène est particulièrement mobile sous irradiation, le fer peut être réduit et se retrouver sous forme métallique.

Si le fer se trouve dans les silicates, les résultats que nous présentons montrent que le fer reste dans les grains et peut être en partie réduit. En plus, comme les silicates perdent majoritairement du magnésium et de l'oxygène, à la fin de son séjour dans le MIS, les silicates devraient être enrichis en fer. Cela implique que les silicates qui contiennent initialement du fer sont enrichis en fer à la fin de leur séjour dans le MIS, voire qu'ils contiennent des inclusions métalliques. Cette hypothèse semble être en accord avec les dernières observations de silicates riches en fer (Molster et al., 2002) même si la difficulté de détection par spectroscopie infrarouge ne permet pas de la discuter plus en détails.

1.3 Formation de bulles d'hélium

Les échantillons irradiés avec des ions He^+ contiennent tous une grande quantité de bulles d'hélium implantées pour les fluences élevées. En plus de l'amorphisation et de l'évolution de la composition chimique, on peut donc supposer qu'une irradiation dans le milieu interstellaire va permettre l'implantation de gaz dans les poussières. Une telle implantation peut donner lieu à la formation de bulles susceptibles d'augmenter la porosité des grains. D'ailleurs, la modélisation des signatures spectrales des silicates interstellaire impose une porosité des grains comprise entre 25 et 50% (Mathis, 1998). La présence de bulles de gaz pourrait être un facteur influençant cette porosité même si l'agglomération des grains permet de mieux en rendre compte (Demyk, 2000).

La présence de gaz implantés dans certaines poussières interplanétaires a déjà été observée (Brownlee et al., 1998). Pour ces auteurs, la présence de bulles est le résultat de l'irradiation par le vent solaire. Sur ce point, nos expériences d'irradiation avec des ions He^+ de 4 keV et des fluences comprises entre 10^{16} et 10^{18} ions/cm² correspondent à une exposition au vent solaire de 230 à 23000 ans pour des poussières situées à 2,5 unités astronomiques (Dukes et al., 1999). Nos résultats peuvent donc aussi servir à la compréhension des effets du vent solaire sur les poussières interplanétaires. En

particulier, la présence de bulles dans les échantillons irradiés confirmerait l'hypothèse émise par Brownlee et al. (1998).

2 Evolution des silicates circumstellaires

Après leur séjour dans le milieu interstellaire, une partie des silicates est incorporée dans les environnements circumstellaires. Ces poussières sont donc susceptibles de présenter certaines caractéristiques de nos échantillons irradiés avec des ions He^+ . Il s'agirait de matériau amorphe, de composition proche des pyroxènes et contenant du gaz implanté.

2.1 Irradiation dans les environnements circumstellaires

Lorsqu'une portion de nuage moléculaire entre en contraction pour donner naissance à une nouvelle étoile, une partie de la matière vient s'accumuler sur la protoétoile tandis qu'une autre partie se dispose en un disque circumstellaire. Pendant les premières phases de la proto-étoile, de la matière est éjectée sous forme de jets polaires perpendiculaires au disque (par exemple, Feigelson et Montmerle, 1999). Dans le même temps, la jeune étoile au centre est de plus en plus active et rayonne de manière intense. On parle d'une étoile de type T-Tauri. Dans cette phase, la recombinaison des lignes de champ magnétique de la jeune étoile et l'interaction de son champ magnétique avec le disque de poussières accélèrent les ions (principalement des protons) et les électrons. L'émission radio gyrosynchrotron met en évidence le piégeage et l'accélération des particules par le champ magnétique ainsi que la fréquence journalière des jets.

Les électrons et les protons sont accélérés par les forces magnétiques à des énergies voisines du MeV (Glassgold et al., 2000). Les fluences sont de l'ordre de 10^7 protons/cm² par jet. Ces événements se produisent pendant la jeunesse de l'étoile et on peut estimer qu'ils perdurent pendant quelques millions d'années (Feigelson et al., 2002). Cela conduit à une fluence totale de protons et d'électrons émis susceptibles

d'irradier les poussières de l'ordre de 10^{20} particules/cm². Portées par les lignes de champ magnétiques, ces particules viennent frapper le disque circumstellaire perpendiculairement. Dès lors, nos expériences d'irradiation avec des électrons de 0,3 MeV sont directement applicables à l'irradiation de poussières autour des étoiles jeunes. Le bombardement de particules énergétiques dans le disque circumstellaire pourraient avoir modifié les caractéristiques des solides (Feigelson et Montmerle, 1999). Cela semble être le cas en particulier pour la présence d'isotopes produits par spallation dans les inclusions réfractaires de la météorite d'Allende (McKeegan et al., 2000) ou pour les radioactivités éteintes de courtes de périodes comme ⁴¹Ca, ²⁶Al et ⁵³Mn (Lee et al., 1998 ; Gounelle et al., 2001). Il n'est pas non plus exclu que les chondres des météorites aient été formés lors de ces éruptions solaires violentes (Cameron, 1995 ; Shu et al., 2001).

2.2 Cristallisation sous irradiation ionisante

Jusqu'à maintenant, la majorité des modèles s'accordent sur le fait que les effets thermiques dans le disque d'accrétion peuvent être responsables de la cristallisation des silicates interstellaires autour des étoiles jeunes (Nuth et al., 2000 ; Gail, 2001 ; Nuth, 2001). Ces modèles qui décrivent le disque d'accrétion prévoient en effet que le bord interne du disque est à proximité de l'étoile (de l'ordre de 0,1 unité astronomique) de telle sorte que la température serait suffisante pour recristalliser les silicates amorphes. Un mouvement de matière radial permettrait ensuite d'homogénéiser la répartition du matériau dans le disque (figure VI-1). Les modèles ne tiennent pas compte des éventuels phénomènes d'irradiation alors que, paradoxalement, des preuves de l'irradiation du disque existent. La meilleure preuve est certainement la découverte de radioactivités éteintes dans les inclusions réfractaires de météorites très primitives (e.g., McKeegan et al., 2000 ; Chaussidon et al., 2001) dont l'existence ne peut être expliquée que par de la spallation. Les fluences et les énergies des particules irradiant le disque protosolaire ont donc été suffisantes pour induire les phénomènes de spallation (Gounelle et al., 2001).

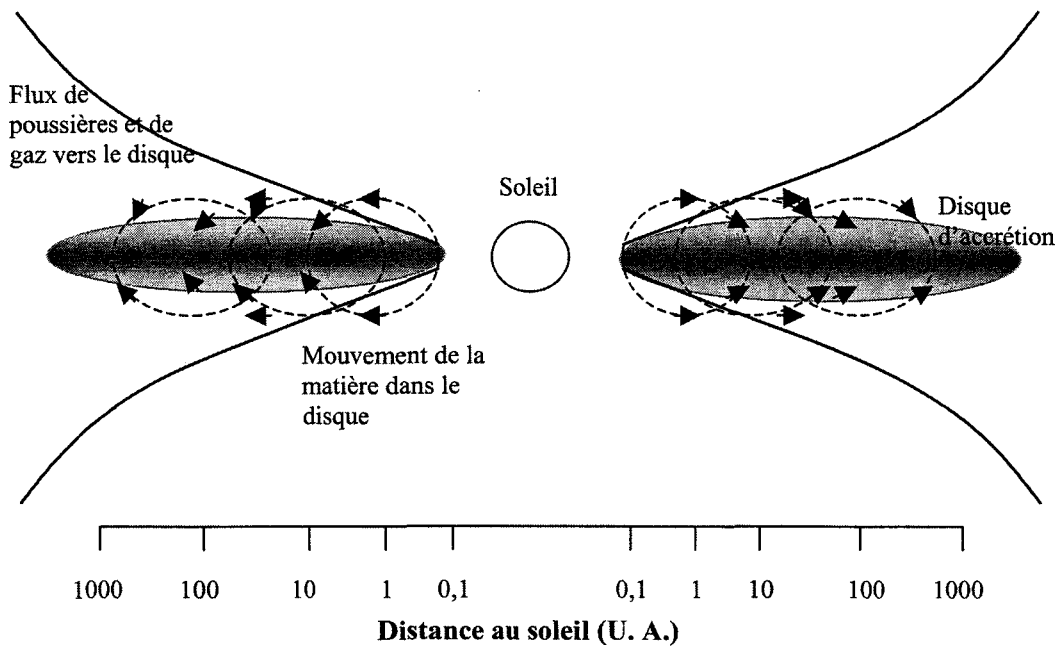


Figure VI-1 : Représentation schématique du disque d'accrétion et de la redistribution radiale de la matière dans le disque (d'après Nuth, 2001).

A basse température, nous avons montré que la cristallisation à partir d'une phase amorphe est possible sous irradiation électronique. Un verre de composition MgSiO_3 recristallise sous forme de forstérite à partir d'une fluence de $5 \cdot 10^{18}$ électrons/cm². La fluence critique de recristallisation est en plus bien plus faible que la fluence totale d'irradiation du disque (10^{20} électrons/cm²).

La recristallisation des silicates amorphes sous irradiation ionisante pourrait être cohérente avec les modèles existants et en particulier avec le modèle de Shu (Shu et al., 1996, 1997 et 2001). L'irradiation du disque circumstellaire peut favoriser, à très basse température, la formation des premiers germes cristallins. Ces germes pourraient ensuite croître lors d'une phase de croissance thermiquement activée, en se rapprochant de l'étoile. Dans ce cas, le transfert de matière, via un déplacement radial dans le disque (Shu et al., 1996, 1997 et 2001, Nuth et al., 2000), permet d'homogénéiser la nature des poussières dans le disque. Enfin, le déplacement de matière dans le disque permet aussi de minimiser la fluence totale d'irradiation sous l'effet des jets (Feigelson et al., 2002),

puisque la cristallisation de la poussière ne nécessite dans ce cas qu'une fluence équivalente à une faible fraction des jets journaliers.

La cristallisation de silicates à basse température peut donc avoir lieu sous l'effet d'un rayonnement ionisant. Une telle irradiation permet de rendre compte de l'apparition de forstérite à partir d'un matériau de composition proche du pyroxène. Nos expériences peuvent donc aussi expliquer l'origine des silicates cristallins autour des étoiles jeunes et dans les comètes de notre système solaire (Crovisier et al., 1997 ; Harker et al., 1999).

2.3 Influence du séjour dans le MIS sur l'évolution des poussières

Pour des échantillons préalablement irradiés avec des ions hélium, la cristallisation de forstérite se produit plus rapidement et intervient dès 10^{18} électrons/cm². Or les poussières qui sont incorporées aux disques autour des étoiles jeunes proviennent du MIS et on peut penser qu'elles contiennent une grande quantité de gaz implanté et éventuellement de bulles. La recristallisation de grains interstellaire sous irradiation électronique pourrait donc s'opérer pour des fluences électroniques bien inférieures aux fluences totales d'irradiation des disques.

Les défauts présents dans les échantillons pré-irradiés avec des ions hélium rendent le matériau plus sensible aux rayonnements ionisants. Cette aptitude à la recristallisation pourrait se traduire aussi par un abaissement des températures nécessaires à la cristallisation, à condition que la température de dégazage de l'hélium implanté ou la température de recuit des défauts ne soient pas trop basses. Dans ce cas, le séjour dans le milieu interstellaire influence le comportement des silicates dans les environnements circumstellaires en modifiant leur réactivité.

2.4 Evolution de composition sous irradiation ionisante

Les expériences d'irradiation ionique et électronique ont mis en évidence des modifications de composition chimique avec une diminution des rapports Mg/Si et O/Si dans les silicates irradiés. Si une irradiation intense a eu lieu durant les premières étapes de la formation du système solaire, cela a dû affecter la chimie des matériaux présents, quand ils étaient encore finement divisés. Ces matériaux ont ensuite été incorporés dans les différents objets qui forme notre système solaire (planètes, astéroïdes, comètes). L'irradiation pourrait donc avoir influé sur la composition chimique de ces différents objets.

Grâce aux météorites, nous avons une bonne connaissance de la composition chimique des astéroïdes. Parmi les météorites, les chondrites retiennent plus particulièrement notre attention. Il s'agit d'objets primitifs, issus d'astéroïdes non différenciés. Leur composition est très proche de la composition du soleil. On peut distinguer trois grandes classes de chondrites : les chondrites carbonées, les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite. Le but n'étant pas ici de détailler la classification des météorites, nous nous en tiendrons à ces trois familles sans évoquer les sous-classes (voir par exemple Sears et Dodd, 1988 pour plus de détails). Portées sur un diagramme de Urey-Craig (figure VI-2), on peut distinguer les trois familles d'objets qui se différencient par l'état d'oxydation du fer. La figure VI-3 présente une autre possibilité pour distinguer ces trois familles de chondrites. Plutôt que d'utiliser l'état d'oxydation du fer, nous avons choisi de tracer le rapport Mg/Si en fonction du rapport O/Si. Sur ce diagramme, on observe encore une corrélation cohérente avec le diagramme de Urey-Craig. Les objets les plus primitifs, les chondrites carbonées ont un rapport Mg/Si similaire à celui de la photosphère solaire (Anders et Grevesse, 1989). Les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite ont un rapport Mg/Si plus faible.

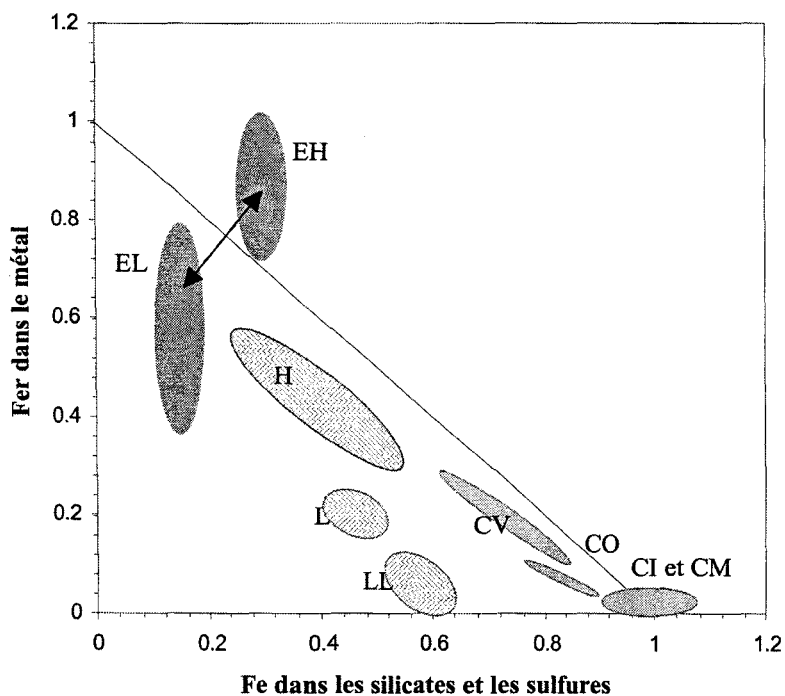


Figure VI-2 : Diagramme de Urey-Craig qui compare le degré d'oxydation du fer dans les chondrites. L'abondance du fer a été normalisée par rapport à Si (axes en Fe/Si), et ensuite renormalisée en divisant par le rapport Fe/Si de la photosphère solaire. Sur ce diagramme, on distingue nettement les trois familles de chondrites, les chondrites carbonées (CI, CM, CO et CV), les chondrites ordinaires (H, L et LL) et les chondrites à enstatite (EH et EL). D'après Sears et Akridge, 1998.

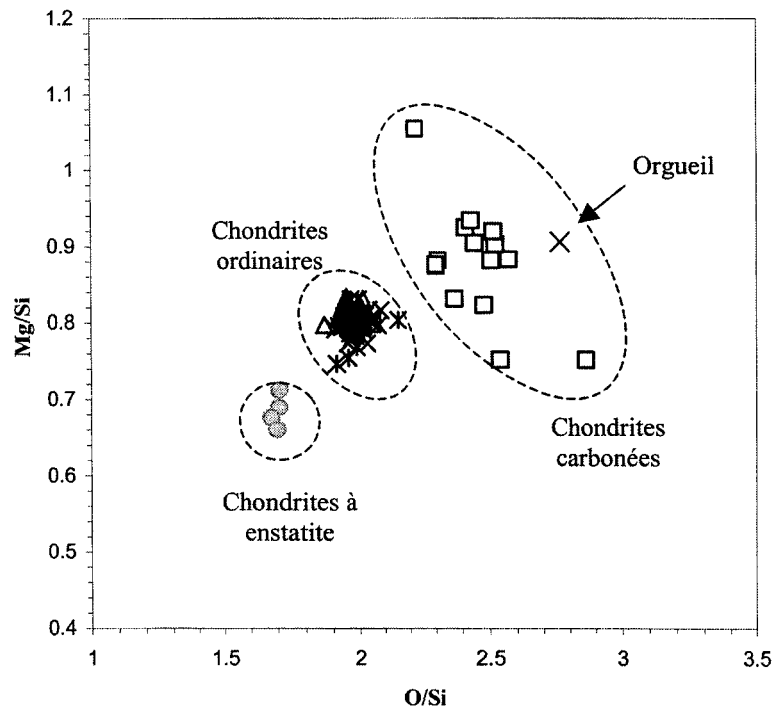


Figure VI-3 : Diagramme représentant l'évolution du rapport massique Mg/Si en fonction du rapport massique O/Si pour les trois familles de chondrites. La météorite d'Orgueil de composition proche de la photosphère solaire est placée en référence sur le graphique. Les données sont issues de la compilation de Jarosewich (1990) sur les compositions chimiques des météorites.

Les différences de composition en éléments majeurs (O, Si, Mg et Fe) sont interprétées comme étant dues à des fractionnements chimiques dans la nébuleuse (Larimer et Wasson, 1988). La variation la plus nette en éléments majeurs concerne l'oxygène, avec pour conséquence différents états d'oxydation du fer selon les différentes classes de chondrites. Sans en connaître précisément l'origine, les différenciations chimiques ont eu lieu alors que la matière était encore finement divisée, c'est à dire avant l'agglomération sur les corps parents. Plusieurs causes de différenciation ont déjà été discutées dans la littérature. Il y a d'abord les réactions d'oxydo-réduction. Or, la réaction de réduction est associée à de la volatilisation de molécules de SiO (Lemelle et al., 2001) et donc à une augmentation du rapport Mg/Si. Il est alors difficile de rendre de compte du faible rapport Mg/Si dans les chondrites à enstatite qui sont les objets les plus réduits. Les mécanismes de volatilisation à haute température ne semblent pas, eux non plus, pouvoir

expliquer les modifications. Pour les silicates ferromagnésiens, une forte température peut induire une volatilisation préférentielle de Si par rapport à Mg (Ozawa et Nagahara, 2000). Les chondrites carbonées, constituées d'une proportion importante de matériaux qui n'ont jamais connu de forte température, ne semblent pas être compatibles avec cette hypothèse puisque les chondrites carbonées présentent le rapport Mg/Si le plus élevé. Reste la fusion partielle, qui pourrait aussi conduire à une différenciation chimique. En effet les liquides silicatés d'assemblages partiellement fondus sont enrichis en silice. Si une séparation physique du liquide et du solide résiduel s'opère, ce dernier se trouve alors appauvri en Si. Le rapport Mg/Si serait encore une fois croissant. Sachant que les chondrites à enstatite contiennent une forte proportion de chondres (matériaux qui ont été fondus) par rapport aux autres chondrites, ce processus devrait conduire à une augmentation du rapport Mg/Si. Or c'est le contraire qui est observé.

Le raisonnement développé ci-dessus ne prend en compte que l'évolution des solides résiduels. Il est probable que les chondrites contiennent aussi des solides issus d'une condensation. Dans ce cas, les différentes compositions chimiques des chondrites pourraient être expliquées par des mélanges en proportions variables de produits de condensation et de solides pré-existants, ces derniers étant plus ou moins modifiés dans la nébuleuse solaire. Il n'est donc pas aisé d'expliquer les variations de compositions chimiques des différentes classes de météorites. Nous allons maintenant examiner une dernière cause possible de modifications, l'irradiation dans le système solaire primitif alors que la matière était encore finement divisée.

Si nous replaçons sur la figure VI-4 l'évolution de l'olivine sous irradiation électronique, nous observons une évolution cohérente des rapports Mg/Si et O/Si avec l'évolution des trois classes de météorites. Comme les données sur les météorites proviennent de la composition globale des objets et que nos expériences sont réalisées sur des olivines, les deux séries de points ne se superposent pas. Néanmoins, une irradiation de type ionisante conduit à une diminution des rapports Mg/Si et O/Si avec une tendance qui est comparable à ce qui est observée dans les météorites. Ce résultat suggère que l'irradiation du système solaire pourrait être une des causes du fractionnement chimique

dans les météorites. Les chondrites carbonées ne semblent pas avoir été affectées par l'irradiation alors que les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite ont pu l'être puisqu'ils présentent un rapport Mg/Si plus faible.

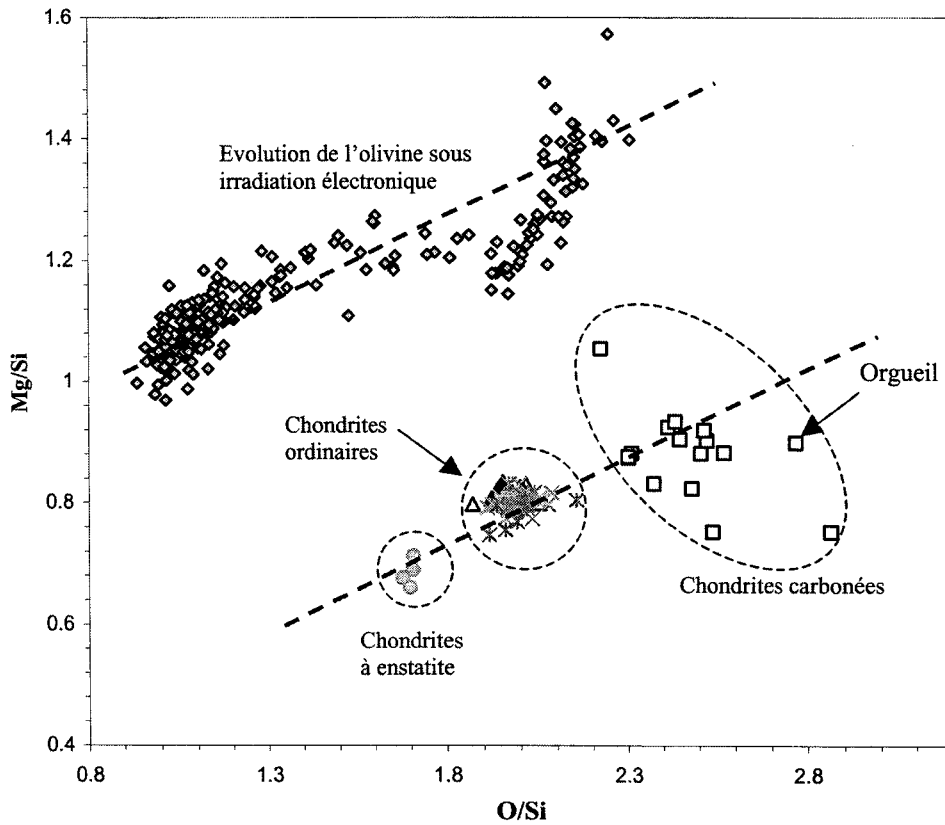


Figure VI-4 : Evolution des rapports massiques Mg/Si en fonction de O/Si durant une expérience d'irradiation électronique (expérience $\epsilon 11$) comparée aux données issues des différentes classes de chondrites. On remarque que les tendances de fractionnement chimique sont comparables.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était de tester de l'influence des irradiations sur l'évolution de la poussière silicatée, durant son transit dans le MIS et pendant son incorporation dans les environnements des étoiles jeunes. Pour cela, nous avons mis en place des expériences d'irradiation ionique et électronique sur des silicates (présentant un rapport surface/volume comparable aux poussières circumstellaire ou du MIS). Nous présentons maintenant les conclusions de cette étude.

Evolution dans le milieu interstellaire

Pour tester l'hypothèse d'une amorphisation des poussières dans les ondes de choc de supernovae, nous avons utilisé des expériences d'irradiation avec des ions He^+ de basse énergie. Notre étude montre que l'amorphisation de silicates comme l'olivine et le pyroxène se produit à partir d'une fluence de l'ordre de 10^{16} ions/cm². L'amorphisation est le résultat des collisions nucléaires entre les ions d'hélium incidents et les atomes de la cible. Les collisions nucléaires induisent également une pulvérisation différentielle des constituants chimiques des silicates, ce qui se traduit par une forte évolution chimique avec une diminution des rapports atomiques O/Si et Mg/Si. Des processus de réduction, essentiellement pour le fer, ont aussi été mis en évidence. Notre étude souligne enfin le rôle des surfaces libres de l'échantillon dans le processus d'irradiation. La faible taille des poussières interstellaires rend donc ces objets particulièrement sensibles aux irradiations. Toutes ces constatations expérimentales sont en accord avec l'évolution des silicates dans le MIS et sont compatibles avec l'hypothèse de l'amorphisation des silicates interstellaires dans les ondes de choc de supernovae.

Evolution dans les environnements protostellaires

Une fois incorporées aux environnements circumstellaires, les poussières silicatées sont soumises aux rayonnements énergétiques de la jeune étoile. Les expériences d'irradiation électronique montrent que les silicates peuvent être modifiés par des rayonnements ionisants.

L'olivine subit une transformation de phase qui conduit à la formation de cristallites de MgO et d'une phase amorphe enrichie en SiO₂. L'irradiation électronique induit la formation de nombreux défauts de Mg et de O mobiles qui favorisent l'écroulement de la structure du cristal. Ces défauts mobiles peuvent être désorbés en grande quantité, conduisant à une modification chimique de l'échantillon avec en particulier une diminution des rapports Mg/Si et O/Si. Les pertes élémentaires sous irradiation ont été modélisées avec des lois cinétiques du premier ordre. L'évolution de la composition chimique de l'olivine sous irradiation électronique est cohérente avec le fractionnement chimique qui existe entre les trois grandes classes de météorites. Ainsi, l'irradiation de la matière finement divisée pourrait être une des causes des variations de composition des chondrites.

Le verre de composition MgSiO₃ évolue par décomposition spinodale. Au cœur des domaines ségrégués durant la décomposition, il y a ensuite cristallisation de MgO suivie de forstérite Mg₂SiO₄. La cristallisation de forstérite à température ambiante peut donc être induite par un rayonnement ionisant. L'implantation d'ions He⁺ dans le verre avant irradiation électronique permet une augmentation significative de la cinétique de cristallisation. Avec des fluences comparables à celles observées dans les environnements circumstellaires, ces expériences d'irradiation électronique montrent que la recristallisation des silicates peut être activée par l'irradiation du disque. A basse température, l'irradiation peut induire l'apparition des premiers silicates cristallins et peut donc expliquer l'existence de ces silicates dans les corps froids comme les comètes.

Perspectives de recherche

Les phénomènes d'irradiation, jusqu'alors peu pris en compte, peuvent donc fortement modifier la structure et la composition chimique des silicates. Les résultats de nos expériences sont d'ailleurs en accord avec les observations infrarouge. L'irradiation pourrait donc avoir joué un rôle important dans l'évolution de la poussière silicatée. Loin d'être complète, notre compréhension des mécanismes d'irradiation dans les

environnements stellaires nécessite d'être améliorée. En particulier, que ce soit dans le cadre du milieu interstellaire ou des environnements circumstellaires, d'autres expériences d'irradiation, en élargissant la gamme de particules irradiantes aux ions H^+ , aux rayons X ou aux ions lourds rapides, sont à prévoir.

Nous avons montré que l'irradiation peut jouer un rôle dans l'évolution des silicates interstellaires et circumstellaires. Il faut maintenant valider cette hypothèse par l'étude d'objets naturels. Ces objets doivent être suffisamment primitifs pour avoir conservé la mémoire des événements qui se sont produits avant la formation du système solaire ou dans la nébuleuse solaire. Les meilleurs candidats sont incontestablement les IDPs et les poussières cométaires. Dans certaines IDPs, on sait déjà qu'il existe des inclusions amorphes, les GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides), probablement présolaires, dans lesquelles des traces d'irradiation ont déjà été décelées. Une étude approfondie des microstructures et de la chimie des inclusions, en comparaison à nos résultats d'irradiation d'analogues, pourrait alors mieux définir la nature de cette irradiation et établir si cette irradiation s'est produite avant leur incorporation dans les IDPs. Ensuite, l'utilisation du MET couplé à la microanalyse pour l'observation de grains cométaires pourrait permettre des avancées significatives sur l'origine des signatures cristallines des comètes. Si la cristallinité des comètes est le résultat d'une irradiation intense, des traces de cette irradiation doivent perdurer. Au contraire, si la chimie des silicates est stœchiométrique, cela serait en faveur d'une recristallisation thermiquement activée. Enfin, nos résultats ouvrent le champ de recherche aux silicates hydratés des poussières interplanétaires. Des analyses chimiques et l'étude de la stœchiométrie de ces silicates permettraient en effet de vérifier l'hypothèse qu'une irradiation avec des ions H^+ peut être à l'origine des phases hydratées dans les IDPs.

Références bibliographiques

- Agullo-Lopez F., Catlow C. R. A. et Townsend P. D. (1988) *Point defects in materials*, Academic Press, New York.
- Alexander C. M. O'D., Boss A. P. et Carlson R. W. (2001) The Early Evolution of the Inner Solar System: A Meteoritic Perspective. *Science* **293**, 64.
- Anders E. et Grevesse N. (1989) Abundances of the elements - Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197.
- Balanzat E. et Bouffard S. (1993) Materials under irradiation. *Solid State Phenomena* **30&31**, 7.
- Berger S. D., Salisbury I. G., Milne R. H., Imeson D. et Humphreys C. J. (1987) Electron energy loss spectroscopy studies of nanometre scale structure in alumina produced by intense electron beam irradiation. *Phil. Mag. B* **55**, 341.
- Bethe H. A. (1930) Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Ann. Der Phys.* **5**(Leipzig), 325.
- Bibring J. P., Langevin Y. et Rocard F. (1982) Synthesis of molecules by irradiation in silicates. *Journal of Geophysical Research Supplement* **88**, 446.
- Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B. et Calas G. (1999) Raman study of b-irradiated glasses. *J. Non-Crystal. Solids.* **243**, 268.
- Borg J., Bibring J. P., Cowsik R., Langevin Y. et Maurette M. (1982) A model for the accumulation of solar wind radiation damage effects in lunar dust grains. *Lunar Planet. Sci.* **XIII**, Abs #59.
- Bowey J. E., Adamson A. J. et Whittet D. C. B. (1998) The 10-mm profile of molecular-cloud and diffuse ISM silicate dust. *MNRAS* **298**, 131.
- Bradley J. P. (1994) Chemically anomalous preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets. *Science* **265**, 925.
- Brockelée-Morvan D., Gautier D., Hersant F., Huré J. M. et Robert F. (2002) Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *A&A* **384**, 1107.
- Brownlee D. E., Joswiak D. J., Bradley J. P., Schlutter D. J. et Pepin R. O. (1998) Tiny bubbles: direct observation of He in IDPs. *Lunar Planet. Sci.* **XXIX**, Abs #1869.
- Brucato J. R., Colangeli L., Menella V., Palumbo P. et Bussoletti E. (1999) Mid-infrared spectral evolution of thermally annealed amorphous pyroxene. *A&A* **348**, 1012.
- Cameron A. G. W. (1995) The first ten million years in the solar nebula. *Meteoritics* **30**, 133.
- Cameron M., Wang L. M., Crowley K. D. et Ewing R. C. (1992) *Proceedings of the 50th annual meeting of the electron microscopy society of America*. G. W. Bailey, J. A. Small (Eds), San Francisco Press, 378.
- Cami J., De Jong T., Justannont K., Yamamura I. et Waters L. B. F. M. (1998) ISO-SWS spectra of OH/IR stars. *Ap&SS* **255**, 339.
- Caulfield K., Cooper R. et Boas J. F. (1990) A temperature effect in the luminescence emission from electron-irradiated MgO. *J. Chem. Phys.* **92**, 6441.

- Cazaux J. (1995) The role of the Auger mechanism in the radiation damage of insulators. *Microsc. Microanal. Microstruct* **6**, 345.
- Cazaux J. (1995) Correlations between ionization radiation damage and charging effects in transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **60**, 411.
- Cazaux J. (1996) Electron Probe Microanalysis of Insulating Materials : Quantification Problems and Some Possible Solutions. *X-ray Spectrometry* **25**, 265.
- Cazaux J. (1999) Mechanisms of charging in electron spectroscopy. *J. Elect. Spectr. Rel. Phenom.* **105**, 155.
- Chaussidon M., Robert F., McKeegan K. D. et Krot A. N. (2001) Lithium and boron isotopic compositions of refractory inclusions from primitive chondrites : a record of irradiation in the early solar system. *Lunar Planet. Sci.* **XXXII**, Abs #1862.
- Champness P. E., Cliff G. et Lorimer G. W. (1982) Quantitative analytical electron microscopy of metal and minerals. *Ultramicroscopy* **8**, 121.
- Chen G. S., Boothroyd C. B. et Humphreys C. J. (1998) Electron-beam-induced damage in amorphous SiO₂ and the direct fabrication of silicon nanostructures. *Phil. Mag. A* **78**, 491-506
- Chen G. S. et Humphreys C. J. (1999) Study of sample thickness dependence in electron-beam irradiation of self-developing inorganic materials. *J. Appl. Phys.* **85**, 148
- Chihara H., Koike C. et Tsuchiyama A. (2001) Low-Temperature Optical Properties of Silicate Particles in the Far-Infrared Region. *Pub. Astronomical Society of Japan* **53**, 243.
- Cliff G. et Lorimer G. W. (1975) The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microsc.* **103**, 203.
- Crovisier J., Leech K., Bockelee-Morvan D., Brooke T. Y., Hanner M. S., Altieri B., Keller H. U. et Lellouch E. (1997) The spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 01) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 AU from the Sun. *Science* **275**, 1904.
- Colangeli L., Brucato J. R., Ferrini L., Mennella V., Bussoletti E., Palumbo P. et Rotundi A. (1999) Analysis of cosmic materials: results on carbon and silicate laboratory analogues. *Ad. Sp. Research* **23**, 1243.
- Dalton J. et Presnall D. C. (1997) No liquid immiscibility in the system MgSiO₃-SiO₂ at 5.0 Gpa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2367.
- Das G. (1983) Determination of the threshold-displacement energy in α -Al₂O₃ by high-voltage electron microscopy. *J. Mater. Sci. Let.* **2**, 453.
- Day K. L. (1976) Further measurements of amorphous silicates. *ApJ* **210**, 614.
- Demyk K., Jones A. P., Dartois E., Cox P. et d'Hendecourt L. (1999) The chemical composition of silicate dust around RAFGL7009S and IRAS 19110+1045. *A&A* **349**, 267.
- Demyk K., Dartois E., Wiesemeyer H., Jones A. P. et d'Hendecourt L. (2000) Structure and chemical composition of the silicate dust around OH/IR stars. *A&A* **364**, 170.
- Demyk K. (2000) Les silicates interstellaires : composition physico-chimique et évolution. *Thèse*, Université de Paris XI.

- Devanathan R., Sickafus, Weber W. J. and Nastasi M. (1998) Effects of ionising radiation in ceramics. *J. Nucl. Mater.* **188**, 87.
- Dorschner J., Friedemann C., Guertler J. et Henning T. (1988) Optical properties of glassy bronzite and the interstellar silicate bands. *A&A* **198**, 223.
- Douillard L. et Duraud J. P. (1996) Swift heavy ion amorphization of quartz – a comparative study of particle amorphization mechanism of quartz. *Nucl. Instrum. and Meth. B* **107**, 212.
- Dukes C. A., Baragiola R. A. et McFadden L. A. (1999) Surface modification of olivine by H⁺ and He⁺ bombardment. *J. Geophys. Res.* **104**, 1865.
- Ebel D. S. et Grossman L. (2000) Condensation in dust-enriched systems. *Geo. Cosmo. Acta* **64**, 339.
- Eberhart J. P. (1989) *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod-Bordas, Paris.
- Eby R. K., Ewing R. C. et Birtcher R. C. (1996) The amorphization of complex silicates by ion-beam irradiation. *J. Mater. Res.* **7**, 3080.
- Fabian D., Jäger C., Henning T., Dorschner J. et Muttschke H. (2000) Steps toward interstellar mineralogy. V. Thermal evolution of amorphous magnesium silicates and silica. *A&A* **364**, 282.
- Feibelman P. J. et Knotek M. L. (1978) Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems. *Phys. Rev. B* **18**, 6531.
- Feigelson E. D. et Montmerle T. (1999) High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Annual Review of Astron. Astrophys.* **37**, 363.
- Feigelson E. D., Garmire G. P. et Pravdo S. H. (2002) Magnetic flaring in the pre-main sequence Sun and implications for the early solar system. *ApJ*, sous presse.
- Fleischer R. L., Price P. B. et Walker R. M. (1965) Tracks of Charged Particles in Solids. *Science* **149**, 383.
- Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. et Hubbard E. L. (1967) Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors. *Phys. Rev.* **156**, 353.
- Gail H. P. et Sedlmayr E. (1986) The primary condensation process for dust around late M-type stars. *A&A* **166**, 225.
- Gail H. P. et Sedlmayr E. (1999) Mineral formation in stellar winds. I. Condensation sequence of silicate and iron grains in stationary oxygen rich outflows. *A&A* **347**, 594.
- Gail H. P. (2001) Radial mixing in protoplanetary accretion disks. I. Stationary disc models with annealing and carbon combustion. *A&A* **378**, 192.
- Glassgold A. E., Feigelson E. D. et Montmerle T. (2000) Effects of energetic radiation in young stellar objects. *Protostars And Planets IV*, **429**, Eds Mannings V., Boss A. P. et Russell S. S., The University of Arizona Press, Tucson.
- Gong W. L., Wang L. M. et Ewing R. C. (1996) Electron-irradiation- and ion-beam-induced amorphization of coesite. *Phys. Rev B* **54**, 3800.
- Gong W. L., Wang L. M. et Ewing R. C. (1998) Cross-sectional transmission electron microscopy study of 1.5 MeV Kr⁺ irradiation-induced amorphization in α -quartz. *J. Appl. Phys.* **84**, 4204.

- Gounelle M., Shu F. H., Shang H., Glassgold A. E., Rehm K. E. et Lee T. (2001) Extinct Radioactivities and Protosolar Cosmic Rays: Self-Shielding and Light Elements. *ApJ* **548**, 1051.
- Grant J. L., Cooper R. et Boas J. F. (1988) Time resolved luminescence spectroscopy of alkaline earth oxides after pulsed electron beam irradiation. I. Spectra and thresholds of CaO and CaO:Mg. *J. Chem. Phys.* **88**, 4158.
- Grant J. L., Cooper R., Zeglinski P. et Boas J. F. (1989) Time resolved luminescence spectroscopy of alkaline earth oxides after pulsed electron beam irradiation. II. Spectra and thresholds of MgO. *J. Chem. Phys.* **90**, 807.
- Greenberg J. M. (1979) Pre-stellar interstellar dust. Conference on Protostars and Planets, Tucson, Arizona. *Moon and the Planets* **20**, 15.
- Grossman L. et Larimer J. W. (1974) Early Chemical History of the Solar System. *Rev. Geophys. Spa. Phys.* **12**, 71.
- Guertler J. et Henning T. (1986) Circumstellar dust shells around very young and massive stars. *Ap&SS* **128**, 163.
- Hall A. R., Dalton J. T., Hudson B. et Marples J. A. C. (1976) *Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Cycle, Vol. II*. IAEA-SM-207, International Atomic Agency.
- Hallenbeck S. L., Nuth J. A. et Daukantas P. L. (1998) Mid-Infrared Spectral Evolution of Amorphous Magnesium Silicate Smokes Annealed in Vacuum: Comparison to Cometary Spectra. *Icarus* **131**, 198.
- Harker D. E., Woodward C. E., Wooden D. H., Witteborn F. C. et Meyer A. W. (1999) The 10 Micron Silicate Feature of Comet C/1996 Q1 (Tabur). *ApJ* **118**, 1423.
- Harker D. E. et Desch S. J. (2002) Annealing of Silicate Dust by Nebular Shocks at 10 AU. *ApJ* **565**, L109.
- Henning T. et Mutschke H. (1997) Low-temperature infrared properties of cosmic dust analogues. *A&A* **327**, 743.
- Hewins R. H. (1997) Chondrules. *An. Rev. Earth and Planetary Sciences* **25**, 61.
- Humphreys C. J., Bullough T. J., Devenish R. W., Maher D. M. et Turner P.S. (1990) Fundamental Electron and Ion Beam Interactions with Solids for Microscopy, Microanalysis and Microlithography. *Scanning Microscopy Supplement* **4** (Scanning Electron Microscopy International: Chicago), 185.
- Hobbs L. W. (1979) Application of transmission electron microscopy to radiation damage in ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* **62**, 267.
- Hobbs L. W. et Pascucci J. (1980) Radiolysis and defect structure in electron-irradiation α -quartz. *Radiat Eff.* **74**, 219.
- Hobbs L. W. (1987) Electron-beam sensitivity in inorganic specimens. *Ultramicroscopy* **23**, 339.
- Jäger C., Molster F. J., Dorschner J., Henning T., Mutschke H. et Waters L. B. F. M. (1998) Steps toward interstellar silicate mineralogy. IV. The crystalline revolution. *A&A* **339**, 904.

- Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites - A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323.
- Jaoul O. (1990) Multicomponent diffusion and creep in olivine. *J. Geophys. Res.* **95**, 706.
- Jbara O., Cazaux J. et Trebbia P. (1995) Sodium diffusion in glasses during electron irradiation. *J. Appl. Phys.* **78**, 868.
- Johnson P. B., Gilberd P. W., Markwitz A., Raudsepp A. et Brown I. W. M. (2000) Helium ion implantation in SiAlON: Characterisation of cavity structures using TEM and IBA. *Nucl. Instrum. and Meth. B* **166-167**, 121.
- Jones A. P., Tielens A. G. G. M. et Hollenbach D. J. (1996) Grain Shattering in Shocks: The Interstellar Grain Size Distribution. *ApJ* **469**, 740.
- Jones A. P., Tielens A. G. G. M., Hollenbach D. J. et McKee C. F. (1997) The propagation and survival of interstellar grains. *The astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials*, Conf. Proc. 402, Eds Bernatowicz T. J. et Zinner E., Am. Inst. Of Phys., New York.
- Jones A. P. (2000) Depletion patterns and dust evolution in the interstellar medium. *J. Geophys. Res.* **105**, 10257.
- Keller L. P. et McKay D. S. (1997) The nature and origin of rims on lunar soil grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2331.
- Kemper F., De Koter A., Waters L. B. F. M., Bouwman J. et Tielens A. G. G. M. (2002) Dust and the spectral energy distribution of the OH/IR star OH 127.8+0.0:line. Evidence for circumstellar metallic iron. *A&A* **384**, 585.
- Kessler M. F., Steinz J. A., Anderegg M. E., Clavel J., Dreschsel G., Estaria P., Faelker J., Riedinger J. R., Robson A., Taylor B. G. et Ximenez de Ferran S. (1996) The Infrared Space Observatory (ISO) mission. *A&A* **315**, L27.
- Kotomin E. A. et Popov A. I. (1998) Radiation-induced point defects in simple oxides. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **141**, 1.
- Laermans C. (1986) *Structure and bonding in noncrystalline solids*. Eds Walrafen G. E. et Revesz A. G., Plenum, London, 329.
- Larimer J. W. et Wasson J. T. (1988) Siderophile-element fractionation. *Meteorites and the early solar system* Eds Kerridge J. F. et Matthews M. S., University of Arizona Press, Tuscon, Arizona.
- Lee T., Shu F. H., Shang H., Glassgold A. E. et Rehm K. E. (1998) Protostellar cosmic rays and extinct radioactivities in meteorites. *ApJ* **506**, 898.
- Lemelle L., Guyot F., Leroux H. et Libourel G. (2001) An experimental study of the external reduction of olivine single crystals. *Amer. Mineral.* **86**, 47.
- Lequeux J. (2000) Silicate and carbonaceous grains from stars to the heliosphere: Recent progresses from the Infrared Space Observatory. *J. Geophys. Res.* **105**, 10249.
- Li A. et Draine B. T. (2001) On Ultrasmall Silicate Grains in the Diffuse Interstellar Medium. *ApJ* **550**, L213.

- Lutz D., Feuchtgruber H., Genzel R., Kunze D., Rigopoulou D., Spoon H. W. W., Wright C. M., Egami E., Katterloher R., Sturm E., Wieprecht E., Sternberg A., Moorwood A. F. M. et De Graauw T. (1996) SWS observations of the Galactic center. *A&A* **315**, L269.
- Malfait K., Waelkens C., Waters L. B. F. M., Vandebussche B., Huygen E. et De Graauw M. S. (1998) The spectrum of the young star HD 100546 observed with the Infrared Space Observatory. *A&A* **332**, L25.
- Maschhoff B. L. et Armstrong N. R. (1991) Thin oxide layers on clean surfaces: formation under vacuum and characterization by photoelectron spectroscopy and electrochemical reactions of probe molecules at the oxide/electrolyte interface. *Langmuir* **7**, 693.
- Mathis J. S., Rumpl W. et Nordsieck K. H. (1977) The size distribution of interstellar grains. *ApJ* **217**, 425.
- Mathis J. S. (1998) The Near-Infrared Interstellar Silicate Bands and Grain Theories. *ApJ* **497**, 824.
- May P. W., Pineau des Forêts G., Flowers D. R., Field D., Allan N. L. et Purton J. A. (2000) Sputtering of grains in C-type shocks. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **318**, 809.
- McKeegan K. D., Chaussidon M. et Robert F. (2000) Incorporation of Short-Lived ^{10}Be in a Calcium-Aluminum-Rich Inclusion from the Allende Meteorite. *Science* **289**, 1334.
- McKinley W. A. et Feshbach H. (1948) The Coulomb Scattering of Relativistic Electrons by Nuclei. *Phys. Rev.* **74**, 1759.
- Meldrum A., Wang L. M. et Ewing R. C. (1996) Ion beam induced amorphization of monazite. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **116**, 220.
- Meldrum A., Boatner L. A. et Ewing R. C. (1997) Electron-irradiation-induced nucleation and growth in amorphous LaPO_4 , ScPO_4 , and zircon. *J. Mater. Res.* **12**, 1816.
- Meldrum A., Zinkle S. J., Boatner L. A. et Ewing R. C. (1998) A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnon and thorite. *Nature* **395**, 56.
- Meldrum A., Zinkle S. J., Boatner L. A. et Ewing R. C. (1999) Heavy-ion irradiation effects in the ABO_4 orthosilicates: Decomposition, amorphisation, and recrystallisation. *Phys. Rev B* **59**, 3981.
- Meldrum A., Boatner L. A., White C. W. et Ewing R. C. (2000) Ion irradiation effects in nonmetals: formation of nanocrystals and novel microstructures. *Mat. Res. Innovat.* **3**, 190.
- Mennella V., Brucato J. R., Colangeli L., Palumbo P., Rotundi A. et Bussoletti E. (1998) Temperature Dependence of the Absorption Coefficient of Cosmic Analog Grains in the Wavelength Range 20 Microns to 2 Millimeters. *ApJ* **496**, 1058.
- Molster F. J., Waters L. B. F. M., Trams N. R., Van Winckel H., Decin L., Van Loon J. T., Jäger C., Henning T., Käufel H., De Koter A. et Bouwman J. (1999a) The composition and nature of the dust shell surrounding the binary AFGL 4106. *A&A* **350**, 163.
- Molster F. J., Yamamura I., Waters L. B. F. M., Tielens A. G. G. M., De Graauw T., De Jong T., De Koter A., Malfait K., Van den Ancker M.E., Van Winckel H., Voors R.H.M. et Waelkens C. (1999b) Low-temperature crystallization of silicate dust in circumstellar disks. *Nature* **401**, 563.

- Molster F. J., Waters L. B. F. M., Tielens A. G. G. M., Koike C. et Chihara H. (2002) Crystalline silicate dust around evolved stars. III. A correlations study of crystalline silicate features. *A&A* **382**, 241.
- Moore M. H. (1999) The physics and chemistry of ices in the interstellar medium. *Solid Interstellar Matter: The ISO revolution*. Eds d'Hendecourt L., Joblin C. et Jones A. P., EDP Sciences, Les Ulis, France.
- Mornioli J. P. (1998) Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED) – Applications aux défauts cristallins. *Monographies de la société française des microscopies*.
- Nuth J. A., Hill H. G. M. et Kleteschka G. (2000) Determining the ages of comets from the fraction of crystalline dust. *Nature* **406**, 275.
- Nuth J. A. (2001) How were the comets made ? *American Scientist* **89**, 3.
- Ozawa K. et Nagahara H. (2000) Kinetics of diffusion-controlled evaporation of Fe-Mg olivine: experimental study and implication for stability of Fe-rich olivine in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 939.
- Pells G. P. et Philips D. C. (1979) Radiation damage of α -Al₂O₃ in the HVEM. I. Temperature dependence of the displacement threshold. *J. Nucl. Mater.* **80**, 207.
- Pells G. P. (1982) The temperature dependence of the threshold displacement energy in MgO. *Radiat. Eff.* **64**, 71.
- Raineri V., Saggio M. et Rimini E. (2000) Voids in silicon by He implantation: From basic to applications. *J. Mater Res.* **15**, 1449.
- Salisbury I. G., Timsit R. S., Berger S. D. et Humphreys C. J. (1984) Nanometer scale electron beam lithography in inorganic materials. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1289.
- Sasajima N., Matsui T., Furuno S., Hojou K. et Otsu H. (1999) Damage accumulation in Al₂O₃ during H²⁺ or He⁺ ion irradiation. *Nucl. Instrum. and Meth. B* **148**, 745.
- Satoh Y., Kinoshita Ch. et Nakai K. (1991) Kinetic study of defect clusters in the MgO-Al₂O₃ system under electron- and/or ion-irradiation. *J. Nucl. Mater* **179**, 399.
- Scolfield J. H. (1976) Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129.
- Sears D. W. G. et Dodd R. T. (1988) Overview and classification of meteorites. *Meteorites and the Early Solar System* Eds. Kerridge J. F. et Matthews M. S., University of Arizona Press, Tuscon, Arizona.
- Sears D. W. G. et Akridge D. G. (1998) Nebular or parent body alteration of chondritic material: Neither or both? *Meteoritics&Planetary Science* **33**, 1157.
- Sharp J. V. et Rumsby D. (1973) Electron irradiation damage in Magnesium Oxide. *Radiat. Eff.* **17**, 65.
- Shirley D. A. (1972) High-Resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev.* **5**, 4709.
- Shu F. H., Shang H. et Lee T. (1996) Toward an Astrophysical Theory of Chondrites. *Sciences* **271**, 1545.
- Shu F. H., Shang H., Glassgold A. E. et Lee T. (1997) X-rays and fluctuating X-winds from protostars. *Science* **277**, 1475.

- Shu F. H., Shang H., Gounelle M., Glassgold A. E. et Lee T. (2001) The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *ApJ* **548**, 1029.
- Sloan G. C. et Price S. D. (1995) Silicate Emission at 10 Microns in Variables on the Asymptotic Giant Branch. *ApJ* **451**, 758.
- Smentkowski V. S. (2000) Trends in Sputtering. *Progr. Surf. Sci.* **64**, 1.
- Snow T. P. et Witt A. N. (1996) Interstellar depletions updates: Where all the atoms went. *ApJ* **468**, L65.
- Sogawa H. et Kozasa T. (1999) On the Origin of Crystalline Silicate in Circumstellar Envelopes of Oxygen-rich Asymptotic Giant Branch Stars. *ApJ* **516**, L33.
- Stocker R. L. (1978) Point-defect formation parameters in olivine. *Ph. Earth and Planetary Interiors* **17**, 108.
- Strazzulla G. (1997) Ion irradiation: its relevance to the evolution of complex organics in the outer solar system. *Adv. Space Res.* **19**, 1077.
- Strazzulla G., Baratta G. A., Palumbo M. E. et Satorre M. A. (2000) Ion implantation in ices. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **166**, 13.
- Summers J. P., White G. S., Lee K. H. et Crawford J. H. Jr. (1980) Radiation damage in $MgAl_2O_4$. *Phys. Rev. B* **21**, 2578.
- Tamuna S., Powell C. J. et Penn D. R. (1993) Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPs) IV. Evaluation of calculated IMFPs and the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surf. And Interface Anal.* **20**, 77.
- Thompson S. P. et Tang C. C. (2001) Laboratory investigation of crystallisation in annealed amorphous $MgSiO_3$. *A&A* **368**, 721.
- Tielens A. G. G. M. (1990) Towards a circumstellar silicate mineralogy. From Miras to planetary nebulae: Which path for stellar evolution? Proceedings of the international colloquium, Montpellier, France, Editions Frontieres, 186.
- Tielens A. G. G. M., Waters L. B. F. M., Molster F. J. et Justtanont K. (1997) Circumstellar Silicate Mineralogy. *Ap&SS* **255**, 415.
- Tielens A. G. G. M. (1998) Interstellar depletions and the life cycle of interstellar dust. *ApJ* **499**, 267.
- Turner P.S., Bullough T.J., Devenish R.W., Maher D.M. et Humphreys, C.J. (1990) Nanometre hole formation in MgO using a electron beam. *Phil. Mag. Lett.* **61**, 181.
- Van Cappellen E. (1990) The parameterless correction method in X-ray microanalysis. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1**, 1.
- Van Cappellen E. et Doukhan J. C. (1994) Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy* **53**, 343.
- Van der Hucht K. A., Morris P. W., Williams P. M., Setia Gunawan D. Y. A., Beintema D. A., Boxhoorn D. R., De Graauw T., Heras A., Kester D. J. M., Lahuis F., Leech K. J., Roelfsema P. R., Salama A., Valentijn E. A. et Vandenbussche B. (1996) ISO-SWS spectrophotometry of galactic Wolf-Rayet stars: preliminary results. *A&A* **315**, L193.

- Voors R. H. M., Waters L. B. F. M., Morris P. W., Trams N. R., De Koter A. et Bouwman J. (1999) Dust in R71 : first detection of crystalline silicates in the LMC. *A&A* **341**, L67.
- Waelkens C., Waters L. B. F. M., De Graauw M. S., Huygen E., Malfait K., Plets H., Vandenbussche B., Beintema D. A., Boxhoorn D. R., Habing H. J., Heras A. M., Kester D. J. M., Lahuis F., Morris P. W., Roelfsema P. R., Salama A., Siebenmorgen R., Trams N. R., Van der Blik N. R., Valentijn E. A. et Wesselius P. R. (1996) SWS observations of young main-sequence stars with dusty circumstellar disks. *A&A* **315**, L245.
- Waelkens C., Malfait K. et Waters L. B. F. M. (1998) ISO observations of isolated Ae/Be stars. *Ap&SS* **255**, 25.
- Wagner C. D., Davis L. E. et Riggs W. M. (1980) The energy dependence of the electron mean free path. *Surf. And Interface Anal.* **2**, 53.
- Wang L. M., Miller M. L. et Ewing R. C. (1993) HRTEM study of displacement cascade damage in krypton-ion-irradiated silicate – olivine. *Ultramicroscopy* **51**, 339.
- Wang L. M., Gong S. X., Wang S. X. et Ewing R. C. (1999) Comparison of ion-beam irradiation effects in X₂YO₄ compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3321.
- Wang L. M., Wang S. X., Ewing R. C., Meldrum A., Birtcher R. C., Newcomer Provencio P., Weber W. J. et Matzke H. J. (2000a) Irradiation-induced nanostructures. *Mater. Sci. Engng.* **A286**, 72.
- Wang S. X., Wang L.M. et Ewing R. C. (2000b) Electron and ion irradiation of zeolites. *J. nucl. Mater.* **278**, 233.
- Waters L. B. F. M., Molster F. J., De Jong T., Beintema D. A., Waelkens C., Boogert A. C. A., Boxhoorn D. R., De Graauw T., Drapatz S., Feuchtgruber H., Genzel R., Helmich F. P., Heras A. M., Huygen R., Izumiura H., Justtanont K., Kester D. J. M., Kunze D., Lahuis F., Lamers H. J. G. L. M., Leech K. J., Loup C., Lutz D., Morris P. W., Price S. D., Roelfsema P. R., Salama A., Schaeidt S. G., Tielens A. G. G. M., Trams N. R., Valentijn E. A., Vandenbussche B., Van den Ancker M. E., Van Dishoeck E. F., Van Winckel H., Wesselius P. R. et Young E. T. (1996) Mineralogy of oxygen-rich dust shells. *A&A* **315**, L361.
- Weber W. J., Ewing R. C., Angell C. A., Arnold G. W., Cormak A. N., Delaye J. M., Griscom D. L., Hobbs L. W., Navrotsky A., Price D. L., Marshall Stoneham A. et Weinberg M. C. (1997) Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. *J. Mat. Res.* **12**, 1946.
- Weber W. J., Ewing R. C., Catlow C. R. A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L. W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A. T., Nastasi M., Salje E. K. H., Vance E. R. et Zinkle S. J. (1998) Radiation effects in crystalline ceramics for immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J. Mat. Res.* **13**, 1434.
- Whittet D. C. B. (1992) Dust in the galactic environment. *The Graduate Series in Astronomy*, Bristol, Institute of Physics Publishing.

- Williams D. B. et Carter C. B. (1996) *Transmission Electron Microscopy a textbook for materials science*. Plenum Press. New York and London.
- Witt A. N., Gordon K. D. et Furton D. G. (1998) Silicon nanoparticles: source of extended red emission. *ApJ* **501**, L111.
- Witt A. N. (2000) Small and very small interstellar grains. *J. Geophys. Res.* **105**, 10299.
- Wong J., Jefferson D. A., Sparrow T. G., Thomas J. M., Milne R. H., Howie A. et Koch E. F. (1986) High resolution electron microscopic and spectroscopic characterization of semi-insulating polycrystalline silicon and its interface with single-crystal silicon. *Appl. Phys. Letter* **48**, 65.
- Zarzycki J. (1982) *Les verres et l'état solide*, Eds Masson.
- Ziegler J. F., Biersack J. P. et Littmark U. (1996) *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York.
- Zinckle S. J. (1997) Irradiation spectrum and ionization-induced diffusion effects in ceramics. *Mat. Res. Symp. Proc.* **439**, 667.
- Zinckle S. J. (1999) Fundamental radiation effects parameters in metals and ceramics. *Rad. Eff. & Defects in Solids* **148**, 447.

Publications et communications

Publications (revues internationales, avec comité de lecture)

- Carrez P., Leroux H., Cordier P. et Guyot F. (2001) Electron irradiation-induced phase transformation and fractional volatilization in $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ olivine thin film. *Phil. Mag. A* **81**, 2823.
- Demyk K., Carrez P., Leroux H., Cordier P., Jones A. P., Borg J., Quirico E., Raynal P. I. et d'Hendecourt L. (2001) Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He^+ irradiation. *A&A* **368**, L38.
- Carrez P., Demyk K., Cordier P., Gengembre L., Grimblot J., d'Hendecourt L., Jones A. P. et Leroux H. (2002) Low energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine: insights for silicate dust evolution in the interstellar medium. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1599.
- Carrez P., Demyk K., Leroux H., Cordier P., Jones A. P. et d'Hendecourt L. (2002) Low temperature crystallisation of MgSiO_3 glasses under electron irradiation: possible implications for silicate dust evolution in circumstellar environments. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1615.

Communications

- Carrez P., Cordier P. et Leroux H. (2000) Etude par META de la déstabilisation sous irradiation électronique de silicates. *RST 2000, 18^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*.
- Demyk K., Dartois E., Jones A. P., d'Hendecourt L., Wiesemeyer H., Leroux H. et Carrez P. (2000) Structure et composition des silicates interstellaires. *Colloque du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire*.
- Carrez P., Demyk K., Leroux H. et Cordier P. (2001) Low temperature crystallisation of MgSiO_3 glass under electron irradiation. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, A36.
- Carrez P., Leroux H., Cordier P. et Guyot, F. (2001) Microstructural and compositional changes in olivine during electron irradiation. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, A37.
- Carrez P., Leroux H., Cordier P. et Guyot F. (2001) Microstructural and compositional changes in olivine during electron irradiation. EUG XI, European Union of Geosciences.
- Demyk K., Carrez P., Cordier P., Jones A. P., Leroux H. et d'Hendecourt L. (2001) Ion bombardement of crystalline olivine: implication for the evolution of the silicate dust in the ISM. EGS, XXVI General Assembly.
- Demyk K., Carrez P., Leroux H., Cordier P., Jones A. P. et d'Hendecourt L. (2001) He^+ irradiation-induced structural and chemical modifications in olivine. EUG XI, European Union of Geosciences.
- Lemelle L. et Carrez P. (2001) Evolution des silicates sous irradiation : les effets du vent solaire. *Journées SFMC "Minéralogie du Système Solaire : de la nébuleuse à la différenciation des planètes"*.

- Leroux H., Carrez P., Demyk K., Cordier P., Jones A. P., D'Hendecourt L., Quirico E., Borg J., Grimblot J. et Gengembre L. (2001) He⁺ irradiation-induced structural and chemical modifications in olivine: insights for dust alteration in the interstellar medium. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, A112.
- Carrez P., Demyk K., Leroux H. et Cordier P. (2002) Low temperature crystallisation of MgSiO₃ glass under ionizing irradiation. *Lunar Planet. Sci.* **XXXIII**, Abs#1459.
- Carrez P., Demyk K., Leroux H., Cordier P., Jones A. P. et d'Hendecourt L. (2002) Rôle des irradiations ioniques et électroniques sur l'évolution de structure et de chimie des silicates interstellaires et circumstellaires. *RST 2002, 19^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*.
- Guyot F., Leroux H., Carrez P., Cordier P. et Lemelle L. (2002) Chemical fractionations induced by irradiation in early solar materials : results from laboratory experiments. *12th Annual VM Goldschmidt Conference*, A300.
- Leroux H., Carrez P., Demyk K., Cordier P., Guyot F., d'Hendecourt L. et Jones A. P. (2002) Evolution des silicates sous irradiation : du milieu interstellaire aux disques d'accrétion. *Actes du 3^{ème} Colloque du Programme National de Planétologie de l'INSU*, 172.

