



HAL
open science

Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques induits par irradiation électronique externe de la hollandite $\text{Ba}_{1.16}\text{Al}_{2.32}\text{Ti}_{5.68}\text{O}_{16}$

D. Caurant, Virginie Aubin-Chevaldonnet, Didier Gourier, Thibault
Charpentier, Stéphane Esnouf, T. Advocat

► To cite this version:

D. Caurant, Virginie Aubin-Chevaldonnet, Didier Gourier, Thibault Charpentier, Stéphane Esnouf, et al.. Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques induits par irradiation électronique externe de la hollandite $\text{Ba}_{1.16}\text{Al}_{2.32}\text{Ti}_{5.68}\text{O}_{16}$. Matériaux 2006, Nov 2006, Dijon, France. hal-00172920

HAL Id: hal-00172920

<https://hal.science/hal-00172920>

Submitted on 18 Sep 2007

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

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

Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques induits par irradiation électronique externe de la hollandite $Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$

D. Caurant^a, V. Aubin-Chevaldonnet^a, D. Gourier^a, T. Charpentier^b, S. Esnouf^c, T. Advocat^d

^a LCMCP, ENSCP, daniel-caurant@enscp.fr, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris

^d Service de Chimie Moléculaire, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.

^c LSI, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau

^d LEBV, CEA Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Cèze

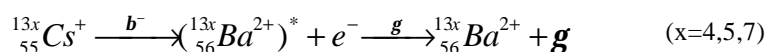
RESUME :

Des matrices $Ba_xCs_y(M,Ti)_8O_{16}$ ($x+y<2$, M cation trivalent) de type hollandite, sont envisagées pour confiner spécifiquement le césium radioactif. Afin de simuler l'effet des rayonnements β , les modifications structurales et les défauts ponctuels paramagnétiques produits par irradiation électronique externe à température proche de l'ambiante d'une hollandite de composition simplifiée sans césium $Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$ ont été étudiés par RPE et RMN. Des modifications ont été observées au niveau de l'environnement des cations Al^{3+} et Ti^{4+} , résultant de la formation de lacunes d'oxygène et d'une augmentation du désordre dans les tunnels associée à des déplacements d'ions baryum. Des centres à électrons (Ti^{3+}) et à trous électroniques (O_2^-) ont été observés. Ceux-ci sont relativement stables à température ambiante mais des recuits (traitements isochrones entre 50 et 800°C, traitements isothermes à 300°C) engendrent la formation d'autres défauts issus des défauts précédents correspondant à des ions Ti^{3+} de surface de type titanyl et des agrégats d'oxygène.

MOTS-CLES : hollandite, césium, irradiation électronique, RPE, défauts paramagnétiques

1. Introduction

Le césium est un des produits de fission les plus abondants générés lors de la fission du combustible nucléaire au sein des réacteurs. Ainsi, dans les solutions de produits de fission récupérées après retraitement (procédé Purex), 3,6 kg de césium sont produits par tonne d'uranium pour un combustible d'oxyde d'uranium usagé enrichi à 3,5 % en ^{235}U [1]. Cela représente en France un flux annuel d'environ 2800 kg de césium après retraitement du combustible usagé. Au sein des déchets nucléaires, le césium est présent sous la forme de plusieurs isotopes radioactifs ou non (les durées de vie sont indiquées entre parenthèses): ^{133}Cs (stable), ^{134}Cs (2 ans), ^{135}Cs ($2,3 \cdot 10^6$ ans), ^{137}Cs (30 ans). Etant donnée la faible durée de vie de ^{134}Cs , seuls sont à considérés les isotopes radioactifs ^{137}Cs (radionucléide β, γ) et ^{135}Cs (radionucléide β) dans le cadre de la gestion du césium. Ainsi quelques années après déchargement du combustible usagé, la composition isotopique du césium est la suivante: ^{133}Cs (45%), ^{137}Cs (43%), ^{135}Cs (12%). Lors de leur décroissance radioactive, les différents isotopes du césium conduisent à des isotopes stables du baryum:



De cette désintégration, résulte un changement de degré d'oxydation et de rayon ionique ($r_{Cs^+}=1,74 \text{ \AA}$ et $r_{Ba^{2+}}=1,42 \text{ \AA}$ en coordinence 8). De plus, des particules β d'énergie de 0,205 MeV pour ^{135}Cs et de 0,514 et 1,176 MeV pour ^{137}Cs sont émises (**Fig. 1**). Des photons γ , résultant de la désexcitation des noyaux fils baryum sont aussi générés pour ^{137}Cs avec une énergie de 0,662 MeV.



Fig. 1. Schéma de la désintégration des isotopes ^{135}Cs et ^{137}Cs présents dans les solutions de produits de fission. Les énergies des différentes particules sont indiquées en MeV (horizontalement pour les particules β et verticalement pour les rayons γ). Les pourcentages correspondent à la fraction des particules ayant cette énergie par rapport à la totalité des particules émises à partir d'un niveau d'énergie donné. En traits discontinus sont représentés les niveaux d'énergie des noyaux de baryum Ba excités formés après désintégration β du césium et avant émission γ .

Pendant les 300 premières années après déchargement du combustible, la radiotoxicité du césium domine celle des produits de fission présents dans le combustible. Après 300 ans de déchargement, le ^{137}Cs a quasiment disparu et seul subsiste pendant des millions d'années l'isotope radioactif ^{135}Cs qui émet uniquement des particules β d'énergie 0,205 MeV.

Avec l'ensemble des autres radionucléides présents dans les solutions de produits de fission, le césium est actuellement immobilisé au sein du réseau vitreux de matrices borosilicatées (verre R7T7 en France, qui renferme 1,29 % de Cs_2O en poids). Cependant, en raison de sa forte mobilité dans l'environnement, de sa solubilité élevée dans l'eau et donc des risques potentiels de passage de ^{135}Cs dans la biosphère à long terme, d'autres types de matrices permettant d'accueillir des quantités plus importantes de césium et plus durables chimiquement que les verres borosilicatés actuels ont été envisagées pour son confinement spécifique. Pour cela, il a été montré qu'une séparation préalable du césium à partir des solutions de déchets à l'aide de molécules extractantes (calixarènes) était possible [2]. Ces différentes études (séparation et conditionnement spécifiques) rentrent dans le cadre de la loi française du 30 décembre 1991 concernant le traitement spécifique des déchets nucléaires de haute activité en vue de réduire leur impact potentiel à long terme sur la biosphère. L'autre option a priori envisageable pour réduire l'impact potentiel à long terme de ^{135}Cs est la transmutation sous flux neutronique, cependant celle-ci nécessiterait une séparation isotopique préalable de cet isotope ce qui est très lourd techniquement [3]. En outre, il est important de noter que ^{137}Cs est responsable d'un important dégagement de chaleur lors des premières années suivant le déchargement du réacteur. En effet, pour une tonne d'uranium irradié à un taux de combustion de 33000 MWj/t, sa contribution dans les solutions de produits de fission, atteint 46% de la puissance dégagée par l'ensemble des produits de fission et des actinides après 50 ans de refroidissement [4]. De ce fort pouvoir thermogène résulte une limitation du taux d'incorporation du césium dans les matrices de confinement spécifiques à 5% massiques d'oxyde de césium Cs_2O . Parmi les différentes matrices vitreuses et céramiques envisagées pour immobiliser le césium, les matrices céramiques de type hollandite ($\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{M},\text{Ti})_8\text{O}_{16}$, $x+y < 2$ et M cation trivalent) apparaissent aujourd'hui comme les meilleures candidates et en particulier des compositions pour lesquelles $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ ($\text{Ba}_x\text{Cs}_y(\text{Fe},\text{Al})_{2x+y}^{3+}\text{Ti}_{8-2x-y}^{4+}\text{O}_{16}$) qui conduisent aisément (sans à avoir utiliser des conditions réductrices lors de la synthèse) à l'accueil de quantités significatives d'ions Cs^+ au sein de leur structure [5-7].

L'objectif de ce papier est de présenter les principaux résultats que nous avons obtenus par résonance paramagnétique électronique (RPE) et résonance magnétique nucléaire (RMN) concernant l'effet d'irradiations électroniques externes (produites par un accélérateur Van de Graaff à une température proche de l'ambiante) simulant dans une certaine mesure les rayonnements β et γ émis par les isotopes radioactifs du césium sur la structure locale d'une hollandite de composition simplifiée sans césium $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ pour des raisons pratiques. De plus, étant donné l'échauffement prévu de la hollandite pendant les premières années de

stockage du césium radioactif en raison de la présence de ^{137}Cs ($T \sim 300^\circ\text{C}$ au cœur du colis des déchets), l'étude de l'évolution thermique (stabilité) des défauts ponctuels primaires formés et détectés par RPE est particulièrement importante et a été réalisée après traitement thermique des échantillons irradiés. Ces différents résultats seront discutés au regard de la structure électronique calculée pour la hollandite (nature des centres à électrons et à trous électroniques créés par interaction inélastique) et aux sections efficaces de déplacement calculées pour les différents atomes (interaction élastique électrons-atomes).

2. Les matrices hollandites pour le confinement spécifique du césium radioactif

La formule générale de la hollandite est $A_2B_8O_{16}$ dans laquelle les cations A peuvent être notamment le césium, le rubidium (qui est un autre produit de fission présent dans les solutions de déchets) et le baryum et les cations B regroupent le titane, l'aluminium, le fer... Ce type de matrices, en particulier celles pour lesquelles $A=\text{Ba,Cs}$ et $B=\text{Al,Ti}$, a été largement étudié par IANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) dans le cadre de ses recherches sur les Synroc dans les années 70 [8]. Il s'agit de céramiques constituées de plusieurs phases telles que la hollandite, la perovskite, la zirconolite et le rutile, dédiée à cette époque au confinement de l'ensemble des déchets de haute activité comme les verres borosilicatés actuels (matrice non spécifique). La hollandite constituait, dans ce cadre, la phase d'accueil du césium, du rubidium et du baryum. Les matrices hollandite sont actuellement envisagées comme matrices spécifiques pour le césium par les Australiens [9] et par le CEA en France (hollandites ferrifères, $B=\text{Al,Ti,Fe}$) [5]. En effet, ce type de matrice: peut incorporer plus de 5% massiques d'oxyde de césium, accepte dans sa structure le produit de décroissance du césium radioactif (baryum), la présence d'ions Ti^{4+} permet de piéger les électrons émis lors de la désintégration β du césium ($\text{Ti}^{4+} + \beta \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) et possède une durabilité chimique supérieure de 2 ordres de grandeur par rapport à celle des verres borosilicatés.

Cependant, les études reportées dans la littérature concernant la tenue de ce type de matrice à l'auto-irradiation due au césium radioactif (irradiation β,γ) sont très limitées et aucune étude structurale fine n'a été réalisée sur des hollandites irradiées. A notre connaissance, aucune expérience de fabrication de hollandite avec du césium radioactif n'a été réalisée, pour évaluer sa tenue à l'auto-irradiation. De plus, aucun analogue naturel de la hollandite n'a incorporé de césium radioactif comme cela est le cas pour d'autres matrices pour confiner spécifiquement les actinides par exemple. Seules des irradiations externes avec des particules α , des neutrons, des ions lourds ou des électrons issus d'un microscope électronique en transmission ont été effectuées sur des hollandites pures ou sur des échantillons de Synroc [10-12]. Les trois premiers types d'irradiation avaient été menés pour simuler l'effet des particules et des noyaux de recul α émis par les phases avoisinantes (contenant des émetteurs α) de la hollandite dans le Synroc et ne sont donc plus à considérer dans le cadre d'un conditionnement spécifique du césium radioactif. Les essais d'irradiation externe aux électrons issus d'un microscope surestiment les effets d'irradiation engendrés par les particules β émises par le césium radioactif, en raison du fort débit de dose appliqué. Par conséquent, la stabilité sous irradiation de la hollandite n'a pas été démontrée au travers de ces études, ce qui justifie la présente étude.

La structure de la hollandite (**Fig. 2**) est constituée de chaînes infinies d'octaèdres BO_6 liés par leurs arêtes ($\text{O}(1)-\text{O}(2)$) dans la direction de l'axe c pour une hollandite quadratique [13]. Ces chaînes se groupent par deux avec mise en commun de leurs arêtes de type $\text{O}(1)-\text{O}(1)$. Ces doubles chaînes s'associent ensuite entre elles en partageant un sommet des octaèdres de type $\text{O}(2)$. Ce réseau tridimensionnel aménage alors de larges

tunnels parallèles à l'axe c, dans lesquels sont situés les cations A (Ba^{2+} et Cs^+) au centre d'un prisme à base carré d'atomes d'oxygène (8 atomes O(1)).

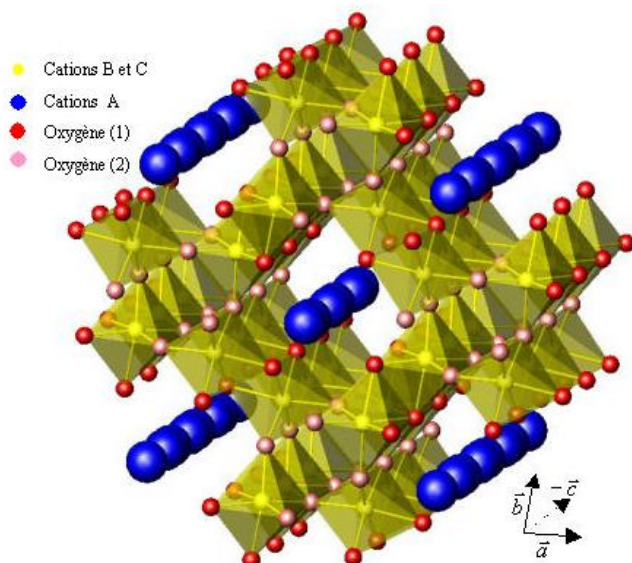


Fig. 2 Vue en perspective de la structure quadratique de la hollandite $A_x B_8 O_{16}$. Les deux types d'oxygène O1 et O2 sont indiqués. En réalité pour les hollandites envisagées dans cette étude, les sites A des tunnels ne sont pas complètement occupés (présence de lacunes coexistant avec les ions Ba^{2+} et Cs^+).

En pratique, le site A n'est que rarement totalement occupé dans la structure hollandite. Certes, dans le cas des cations A monovalents, le taux de remplissage x (formule de la hollandite $A_x B_8 O_{16}$) peut atteindre 2 mais pour des cations divalents (tels que le baryum) les tunnels ne sont que partiellement occupés. Le taux d'occupation x maximal dépend de la nature des cations A et B. En effet, des lacunes sont nécessaires pour l'incorporation dans la structure de gros cations A comme le césium. Ces cations se situent de préférence dans des sites voisins de lacunes afin de limiter les distorsions locales. Notons que les cations B trivalents ($Al^{3+}, Ti^{3+}, Fe^{3+}$) présents dans les sites octaédriques permettent de compenser la charge positive des cations A (Ba^{2+}, Cs^+) présents dans les tunnels.

3. Techniques expérimentales

Bien que les compositions de hollandite actuellement retenues pour le confinement du césium soient des hollandites ferrifères du type $Ba_x Cs_y (Fe, Al)^{3+}_{2x+y} Ti^{4+}_{8-2x-y} O_{16}$, pour la présente étude il a été nécessaire d'éviter la présence de fer (paramagnétique) aussi bien pour la RMN que pour la RPE. En effet, la présence d'une forte concentration d'ions Fe^{3+} conduit à un déplacement et à un élargissement des signaux RMN. De plus, cherchant à détecter des signaux RPE associés à des espèces paramagnétiques induites par irradiation électronique ou γ , la présence d'un signal intense préexistant associé aux ions Fe^{3+} est fortement gênante. En raison de la difficulté d'incorporer des quantités significatives de césium dans les tunnels de la hollandite en l'absence de fer et lors d'une synthèse sous air, nous avons donc choisi d'étudier une composition de hollandite sans fer et sans césium ($Ba_{1,16} Al_{2,32} Ti_{5,68} O_{16}$) dérivée de celle retenue actuellement par le CEA [5]. Notons toutefois que quelques essais d'irradiation électronique menés sur des compositions de hollandite renfermant du césium ou du fer [7] révèlent des défauts paramagnétiques de natures identiques à celles des défauts produits dans la présente étude.

Les échantillons de hollandite $Ba_{1,16} Al_{2,32} Ti_{5,68} O_{16}$ ont été synthétisés par voie oxyde (réaction à l'état solide d'un mélange de poudres finement broyées) en partant des matières premières suivantes: $BaCO_3$, TiO_2 et Al_2O_3 . Après une calcination à $810^\circ C$ (4h) les échantillons sont finement broyés ($< 1\mu m$) par attrition puis frittés à $1200^\circ C$ (30h). Pour plus de détails sur la méthode de synthèse et la caractérisation par diffraction X et microscopie électronique voir les références [6,7]. Pour simuler l'effet de la radioactivité β du césium radioactif,

différents échantillons de hollandite ont été irradiés de façon externe par des électrons générés à l'aide d'un accélérateur Van de Graaff produisant des électrons d'énergie E comprise entre 1 et 2,5 MeV (c'est à dire à des énergies supérieures à la majorité des particules β émises par ^{137}Cs et ^{135}Cs , **Fig. 1**), une fluence F comprise entre $3,4 \cdot 10^7$ et $1,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ et un débit de dose important ($2-7 \cdot 10^6 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$) permettant d'obtenir en quelques jours une dose absorbée de l'ordre de 10^9 Gy , correspondant à environ 30 années de stockage des déchets radioactifs. Une étude de l'influence des différents paramètres décrivant les irradiations tels que la fluence (nombre d'électrons/cm²), la dose absorbée (énergie absorbée par unité de masse du matériau) et le nombre de déplacements atomiques a été réalisée. Afin de mener à bien cette étude, différents logiciels d'irradiation (ESTAR, PENELOPE) ont été utilisés.

De plus les sections efficaces σ_d de déplacement des différents éléments constitutifs de la hollandite ont été calculés à l'aide du logiciel développé par Lesueur et al. [14] traitant des collisions primaires et secondaires engendrées par un électron sur un atome donné. En effet, les collisions élastiques, bien qu'elles ne soient pas prépondérantes dans le cas des irradiations électroniques en raison de la faible masse des électrons, ne doivent pas être négligées dans cette étude car certaines techniques de caractérisation des effets d'irradiation (RPE par exemple) permettent de détecter les défauts ponctuels pouvant provenir notamment de déplacements atomiques. Nous avons déterminé la section efficace de déplacement σ_d de chaque élément en utilisant des valeurs de E_d , aussi bien pour l'oxygène que pour les cations, comprises entre 20 et 60 eV (**Fig. 3**). La variation de la section efficace de déplacement des ions en fonction de l'énergie incidente des électrons et de l'énergie de déplacement de l'ion considéré montre que les atomes légers (O, Al) de la matrice commencent à se déplacer à plus faible énergie que les atomes plus lourds (Ti, Ba). Par contre, leurs sections efficaces de déplacement sont moins importantes que celle des atomes lourds et notamment de celle du baryum à forte énergie. En comparant la valeur des sections efficaces aux différentes énergies incidentes utilisées, nous pouvons conclure que tous les atomes de la hollandite peuvent être déplacés lors des irradiations électroniques à 2,5 MeV quelles que soient les valeurs d'énergie de déplacement considérées (entre 20 et 60 eV). Par contre, pour des irradiations à 1 et 1,5 MeV, les atomes de baryum ne seront pas déplacés si leur énergie de déplacement E_d est supérieure à 25 eV ou 50 eV, respectivement. Par conséquent, si un effet de seuil est observé entre les différentes irradiations de 1 et 2,5 MeV, les atomes de baryum en seront responsables.

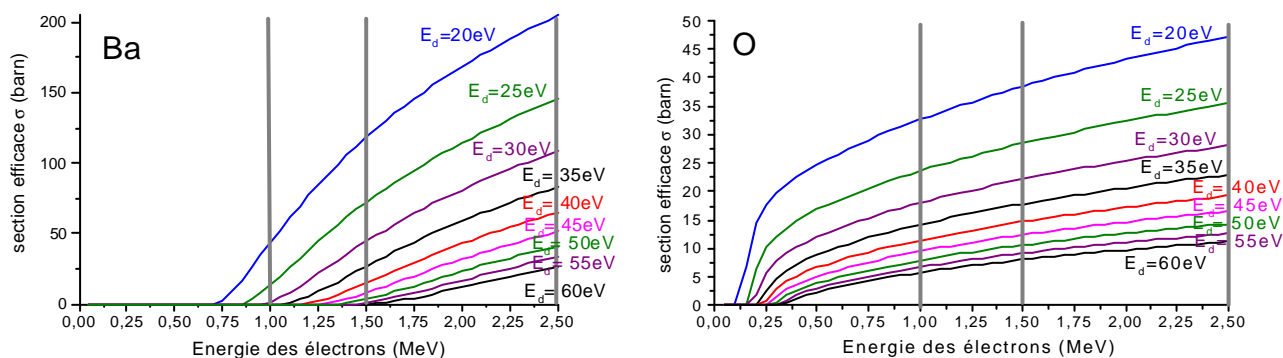
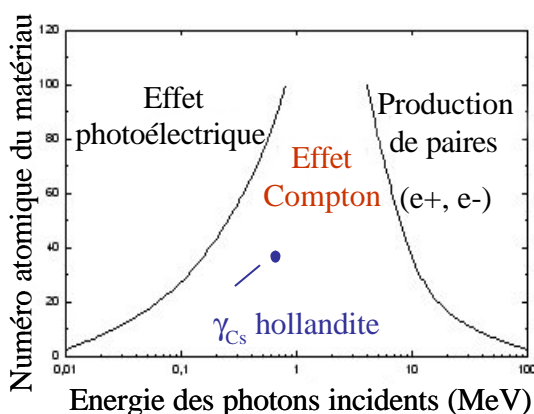


Fig. 3. Evolution de la section efficace de déplacement en fonction de l'énergie des électrons incidents (0-2,5 MeV) et de la valeur de l'énergie de déplacement E_d (20-60 eV) pour le baryum et l'oxygène obtenue à l'aide du programme développé par Lesueur et al. [14].

Lors des irradiations, les échantillons de hollandite ont été disposés sur un socle en cuivre qui permet de les maintenir à une température proche de l'ambiante pendant l'irradiation ($T \sim 50^\circ\text{C}$). Les échantillons se présentent sous la forme de fins rectangles dont les dimensions sont les suivantes: longueur comprise entre 5

et 10 mm, largeur de 4 mm, épaisseur de 0,5 mm à 1 mm selon l'énergie des électrons incidents. La surface irradiée est comprise entre 20 et 40 mm². Les épaisseurs des échantillons ont été choisies inférieures au parcours moyen R des électrons incidents calculé à l'aide du logiciel ESTAR pour que les électrons traversent l'échantillon, évitant ainsi tout problème de charge du matériau isolant. Par conséquent ces irradiations externes ne simuleront que l'effet des rayons β le long de leur parcours dans la hollandite. Les épaisseurs des échantillons, relativement faibles par rapport à R ont été sélectionnées pour obtenir des effets d'irradiation relativement homogènes dans tout le volume, c'est à dire une énergie déposée par particule et par mm assez similaire tout le long du parcours de l'électron incident. Ce calcul a été effectué à l'aide du logiciel PENELOPE. La Fig.4 montre que les photons γ émis par ¹³⁷Cs interagissent préférentiellement par effet Compton avec la hollandite (le numéro atomique effectif Z_{eff} de la hollandite de composition Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O₁₆ étant estimé à 38 [7]). Des électrons Compton d'énergie pouvant atteindre 0,477 MeV sont alors générés par les rayons γ issus de ¹³⁷Cs (0,662 MeV). Ces électrons Compton généreront donc les mêmes dégâts d'irradiation dans la hollandite que les particules β émises par ¹³⁷Cs. On peut donc considérer que les irradiations électroniques externes simulent également l'effet des rayons γ sur nos échantillons de hollandite.

Fig. 4. Importance relative des 3 processus d'interactions possibles des photons γ en fonction de leur énergie et du numéro atomique effectif du matériau cible (d'après [15]). Le point correspondant à la hollandite étudiée et à l'énergie des photons γ émis par ¹³⁷Cs est indiquée et montre que ceux-ci interagissent préférentiellement par effet Compton avec la hollandite.



Comme les irradiations électroniques induisent principalement des ionisations et des excitations électroniques (création de paires électrons-trous) dans les matériaux, la formation de défauts ponctuels paramagnétiques est attendue dans la hollandite. Afin de prévoir la nature de ces défauts nous avons réalisé un calcul semi-empirique de la structure de bande de la hollandite stoechiométrique BaAl₂Ti₆O₁₆ à l'aide d'une méthode de Hückel étendue [7] (Fig. 5a). Il apparaît que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont principalement constitués d'orbitales 2p des atomes d'oxygène et des orbitales 3d des atomes de titane respectivement. Par conséquent, on s'attend à ce que les centres à électrons soient des ions Ti³⁺ ions (après piégeage des électrons par les ions Ti⁴⁺) et les centres à trous des centres de type O⁻ ou O₂ⁿ⁻ (n < 4) (après piégeage d'un ou de plusieurs trous par les ions oxygène). La liaison OO étant anti-liante à l'extrême haut de la bande de valence comme l'illustre la Fig.5b, représentant les densités de population de recouvrement selon l'énergie des états de la hollandite. Le piégeage d'un trou électronique engendre alors une diminution de la distance O-O (renforcement du caractère liant de la liaison) et ainsi la formation d'espèces du type O₂³⁻. Si plusieurs trous sont piégés, des espèces O₂⁻ peuvent alors être créées.

L'étude RPE a été réalisée sur les échantillons de hollandite (irradiés et recuits) à l'aide de spectromètres Bruker ESP 300e et ELEXYS E500 (9,5 GHz) entre 9 et 300 K. Pour plus de détails concernant la méthodologie mise en oeuvre pour l'exploitation des spectres RPE voir la référence [16]. Afin d'étudier d'une part la stabilité

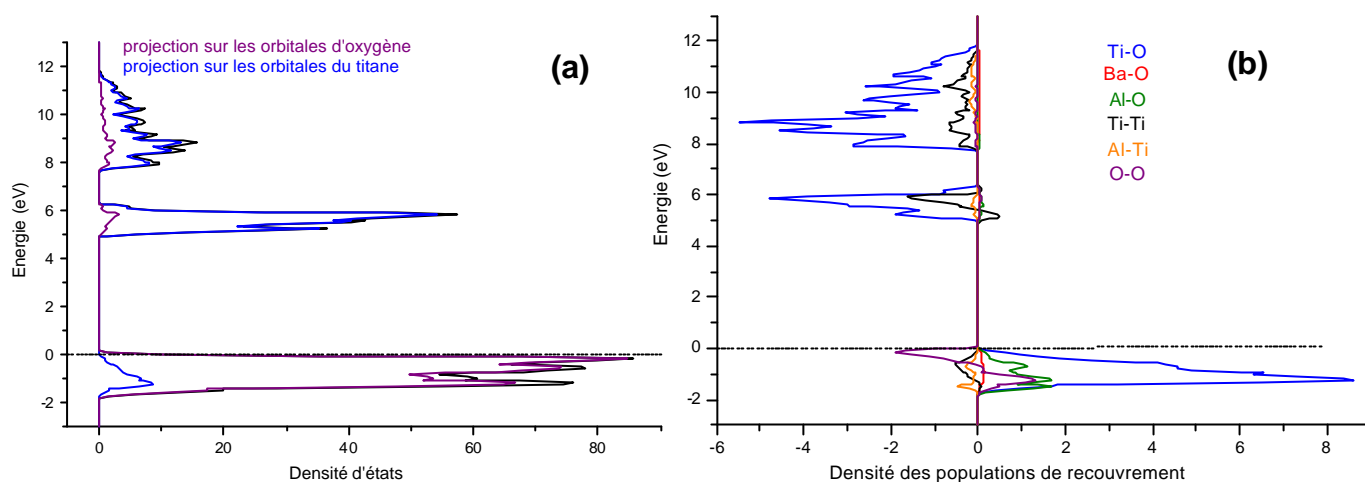


Fig 5. (a) Structure de bande autour du gap de la hollandite de composition $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ représentant l'énergie des états en fonction de leur densité totale (représentée en noir) ou de leur densité projetée sur les atomes d'oxygène (en violet) ou sur les atomes de titane (en bleu). (b) Densité de populations de recouvrement entre les différents atomes de la hollandite de composition $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ en fonction de l'énergie des états.

des défauts paramagnétiques en fonction de T et de tenir compte du fait qu'au début du stockage la température au coeur des colis sera de l'ordre de 300°C (immobilisation de 5% Cs_2O en poids), des traitements thermiques isochrones (15 min) et des traitements isothermes (jusqu'à 215 h) ont été réalisés sur un échantillon irradié. Les spectres RMN ^{27}Al (rotation à l'angle magique simple (MAS) et multiquanta (3Q-MAS)) des échantillons avant et après irradiation ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre BRUKER AVANCE 500 (11.7 T) [16]. Les déplacements chimiques sont reportés par rapport à $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

4. Résultats et discussion.

4.1. Modifications structurales induites dans la hollandite par irradiation électronique

L'étude par diffraction X des échantillons de hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ irradiée ($E=2,5 \text{ MeV}$, $F=1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) ne révèle qu'un très faible élargissement des pics de diffraction traduisant ainsi une légère augmentation du désordre après irradiation. En outre, la comparaison des diagrammes de diffraction électroniques et des clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution avant et après irradiation ($E=1,5 \text{ MeV}$, $F=5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) mettent en évidence un déplacement des ions Ba^{2+} dans les tunnels sous l'effet de l'irradiation électronique. Trois environnements locaux des ions Al^{3+} en site octaédriques (sites A, B et C) ont été mis en évidence dans la hollandite avant irradiation, différant par l'arrangement des cations baryum les plus proches dans les tunnels [7]. Après irradiation (**Fig. 6b**), aucune évolution significative concernant les proportions de ces différents sites n'a été observée par conséquent aucune modification de l'arrangement des cations Ba^{2+} autour des ions Al^{3+} n'est observée par RMN. Cela montre que la RMN ne possède pas une assez grande sensibilité pour détecter ces effets, des déplacements de baryum étant mis en évidence par diffraction électronique et par microscopie électronique en transmission sur ces échantillons. De plus, l'absence d'élargissement du signal suggère que la concentration en espèces paramagnétiques créées par les irradiations électroniques (telles que des ions Ti^{3+} , comme cela est attendu) est très faible, tout au moins inférieure à 1 ‰ des cations B. Par contre, un faible épaulement au signal RMN, indiqué par une flèche dans la **Fig.6a**, est induit par les irradiations électroniques. Ce nouveau signal est situé autour de +45 ppm, correspondant à la gamme des déplacements chimiques de l'aluminium en coordinence V et IV. Ce signal possède des temps de relaxation similaires aux signaux A, B et C et suggère donc qu'il est dû à des ions Al^{3+} dans la structure hollandite et non dans une phase parasite. Il représente environ 5% de la totalité des ions Al^{3+} pour l'échantillon irradié à $E=1 \text{ MeV}$. Ainsi,

le faible effet mis en évidence dans la **Fig.6a** indique que les irradiations électroniques engendrent la formation d'ions Al^{3+} en coordinence réduite résultant de la formation de lacunes d'oxygène.

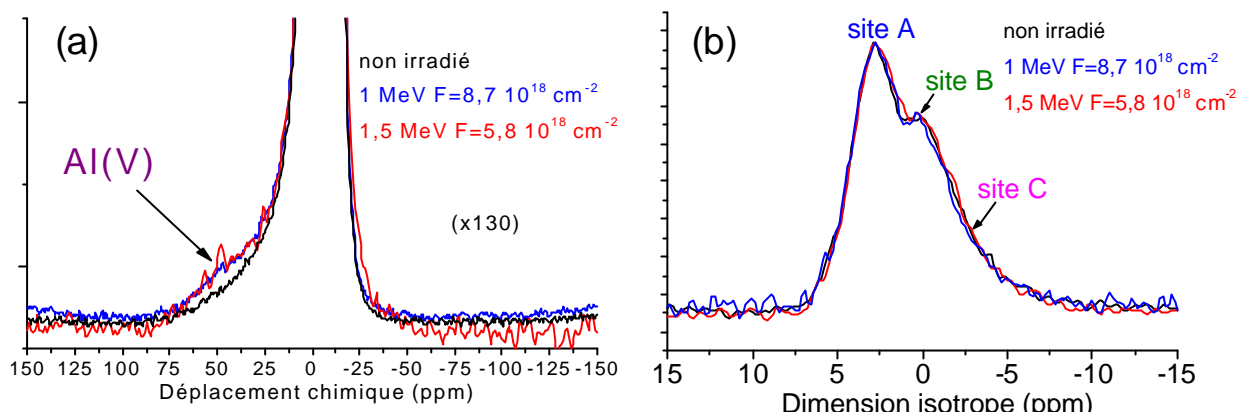


Fig. 6. (a) spectres RMN MAS ^{27}Al de la hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ avant (noir) et après irradiation (bleu: irradiée $E=1 \text{ MeV } F=8,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$; rouge: irradiée $E=1,5 \text{ MeV } F=5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$); (b) projection dans la dimension isotrope du spectre 3Q-MAS avant (noir) et après irradiation (bleu: irradiée $1 \text{ MeV } F=8,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$; rouge: irradiée $E=1,5 \text{ MeV } F=5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). L'intensité des spectres a été ramenée à la même échelle.

Pour confirmer ces modifications détectées par RMN de ^{27}Al , nous avons également caractérisé les effets des irradiations électroniques par RMN MAS de ^{17}O sur une hollandite de même composition mais enrichie en ^{17}O [7]. Les spectres RMN MAS de ^{17}O avant et après irradiation tendent aussi à montrer que les irradiations électroniques affectent les ions oxygène. Par conséquent, cette étude RMN montre que les irradiations électroniques induisent la formation de lacunes d'oxygènes autour des ions Al^{3+} . Cela est par ailleurs en accord avec les résultats que nous avons obtenus par spectroscopie Mössbauer du fer pour une hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Fe}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ irradiée [7,17].

4.2. Etude RPE de la hollandite irradiée

Comme le montre les spectres de la **Fig.7**, les irradiations électroniques réalisées sur la hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ engendrent la formation de 3 signaux T_r , E_1 et E_2 .

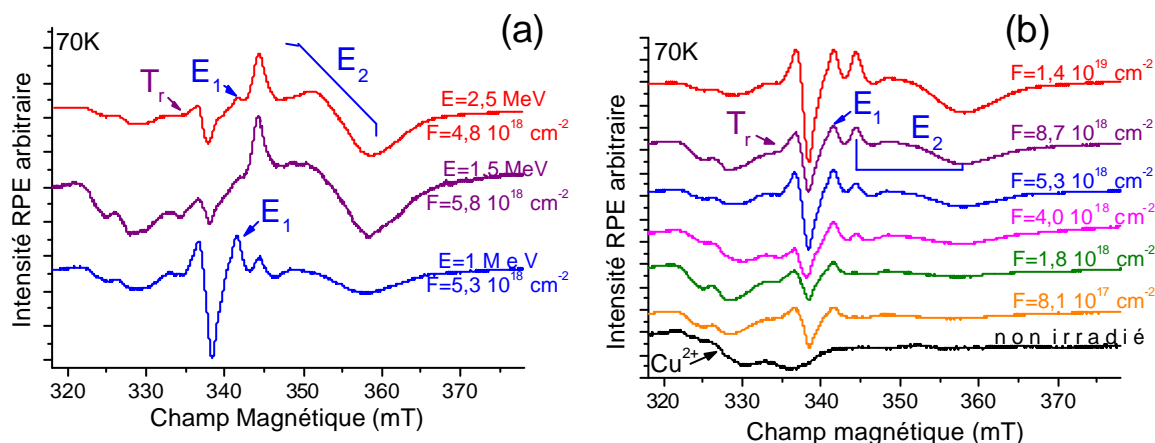


Fig. 7. Influence de l'énergie E des électrons (a) et de la fluence F des électrons à 1 MeV (b) sur les signaux induits (enregistrement à $T=70\text{K}$).

Le signal T_r situé entre 330 et 340 mT et ainsi associé à des facteurs g supérieurs à g_e (facteur g de l'électron libre), est attribuable à des centres à trou électronique (espèces oxygénées). Les signaux E_1 et E_2

localisés à champ plus fort (340-351 mT et 342-370 mT, respectivement) correspondant à des facteurs g inférieurs à g_e , sont associés à des centres à électrons (centres Ti^{3+}). Par conséquent, les irradiations électroniques génèrent principalement des centres à trou électronique à base d'oxygène et des centres à électrons de type Ti^{3+} , comme cela était prévisible à partir de la structure de bande (**Fig.5**). Ces signaux sont stables dans le temps à température ambiante, jusqu'à deux ans et demi (au moins) après irradiation. Quelles que soient les conditions d'irradiation, seuls ces trois signaux T_r , E_1 et E_2 sont observés. Néanmoins, leur intensité relative diffère selon l'énergie et la fluence. En effet, comme l'illustre la **Fig.7a**, la proportion relative du signal E_2 par rapport au signal E_1 augmente avec l'énergie tandis que l'intensité du centre T_r par rapport aux signaux des centres à électrons diminue. Une telle influence de l'énergie incidente sur l'intensité du signal E_2 suggère qu'il résulte de déplacements atomiques plutôt que de simples excitations électroniques. Par ailleurs, pour une énergie donnée (1 MeV ou 2,5 MeV), l'évolution des intensités relatives des signaux E_2 et T_r en fonction de la fluence est également caractérisée par une augmentation de l'intensité relative du signal E_2 et une diminution de la proportion relative du signal T_r lorsque la fluence augmente (**Fig.7b**). Le signal E_2 est attribuable à des déplacements de baryum. En effet, l'évolution de la concentration de spins du signal E_2 en fonction de la fluence a été déterminée à diverses énergies [7]. Elle se révèle linéaire avec des pentes, appelées sections efficaces de production σ_p , différentes selon la valeur de l'énergie des électrons incidents. Un tel effet de l'énergie des électrons confirme que ce signal résulte de déplacements atomiques, qui sont en faibles quantités à 1 MeV, mais deviennent significatifs dès 1,5 MeV. Pour déterminer la nature des atomes déplacés, les rapports des pentes $\sigma_p(2,5 \text{ MeV})/\sigma_p(1 \text{ MeV})$ ($\approx 6,2$) et $\sigma_p(1,5 \text{ MeV})/\sigma_p(1 \text{ MeV})$ ($\approx 3,5$) ont été comparés aux rapports des sections efficaces de déplacement des atomes constitutifs de la hollandite, fonction de leur énergie de déplacement E_d (**Fig.3**). De telles valeurs ne peuvent pas être atteintes pour les atomes légers tels que l'aluminium ou l'oxygène, au contraire des atomes de titane et de baryum. Ces deux rapports de pentes σ_p s'accordent parfaitement aux valeurs des rapports des sections efficaces du baryum pour une énergie de déplacement de 21 eV. Cette étude ne nous permet pas de savoir si le signal E_1 résulte de déplacements d'éléments légers ou de dépôt d'énergie électronique. Néanmoins, il est certain qu'il ne peut pas être associé à des déplacements de baryum ou de titane (voire d'aluminium). Par ailleurs, cette étude révèle que la concentration des centres à trou électronique est toujours très nettement inférieure à celle des centres à électron (facteur 2 à 13). Cela suggère que d'autres centres à trou électronique diamagnétiques non détectés par RPE existent et/ou que le centre T_r résulte de plusieurs piégeages de trous électroniques successifs.

Ces différents signaux ont été simulés, leurs tenseurs g extraits et identifiés en étudiant en particulier des monocristaux de hollandite irradiée [16,18,19] et comparés avec les données RPE de la littérature. Il apparaît ainsi que les centres à trou électronique correspondent à des ions superoxydes O_2^- (signal T_r). Les deux centres à électrons sont attribuables à des ions Ti^{3+} formés dans le volume des grains de hollandite de la céramique: le premier (signal E_1) est un ion Ti^{3+} en coordinence 5, présentant une lacune d'oxygène dans sa sphère de coordination tandis que le second (signal E_2) est un ion Ti^{3+} en coordinence 6 dont l'environnement est enrichi en baryum (**Fig.8**). Un mécanisme de formation de ces différents centres a été proposé dans [16] tenant compte à la fois du fait que dans la hollandite, les irradiations électroniques induisent à la fois des excitations électroniques (formation de centres à électrons et à trous) et des déplacements atomiques (ions baryum et oxygène).

Dans la **Fig.9** est présentée l'évolution du spectre RPE d'un échantillon de hollandite irradiée puis soumis à des traitements thermiques isochrones entre 50 et 750°C. Les signaux E_2 et E_1 disparaissent à 150 et 300°C

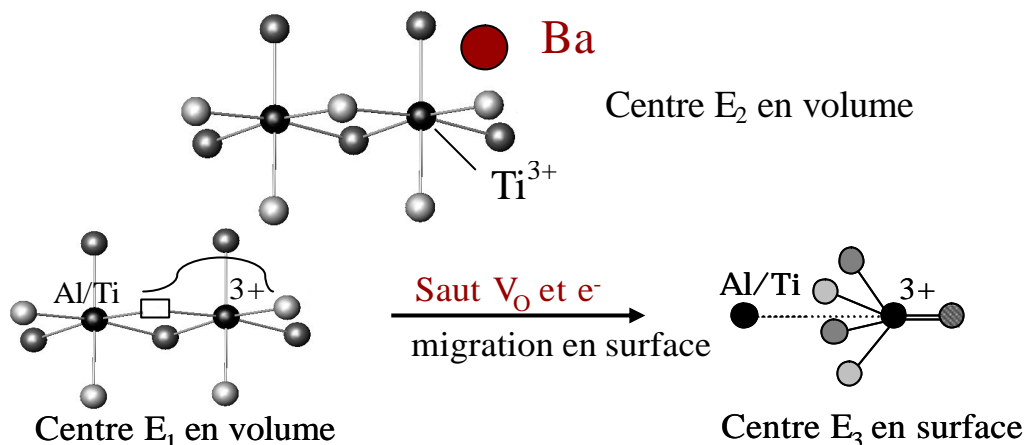


Fig. 8. Structure des centres E_1 et E_2 formés dans le volume des grains de hollandite $\text{Ba}_{1,16}\text{Al}_{2,32}\text{Ti}_{5,68}\text{O}_{16}$ lors de l'irradiation électronique. Le mécanisme de formation des centres E_3 (en surface) lors des recuits, par migration simultanée vers la surface des lacunes d'oxygène (V_O) et des électrons est présenté.

respectivement, et le signal T_r à 350°C. Ainsi, les centres à trou électronique (T_r) sont plus stables que les centres à électrons, et en particulier que les centres E_2 . D'autre part, la disparition non simultanée des centres à trou et des centres à électron montre qu'il n'y a pas de mécanisme direct de recombinaison électron-trou entre ces défauts, et suggère donc des mécanismes plus complexes pouvant faire intervenir d'autres défauts diamagnétiques. Par ailleurs, ces traitements thermiques engendrent non seulement la disparition des signaux induits mais aussi l'apparition de nouveaux signaux G_2 et E_3 . Ces signaux n'apparaissent que sur les échantillons irradiés. La **Fig.9** montre qu'il est nécessaire de chauffer la hollandite irradiée jusqu'à 800°C pour obtenir un spectre RPE relativement similaire à celui d'un échantillon non irradié. Il apparaît ainsi qu'à 300°C (température maximale estimée au coeur des colis de hollandite au début du stockage) des défauts provenant de l'évolution des défauts primaires existent toujours et vont probablement s'accumuler au cours du temps.

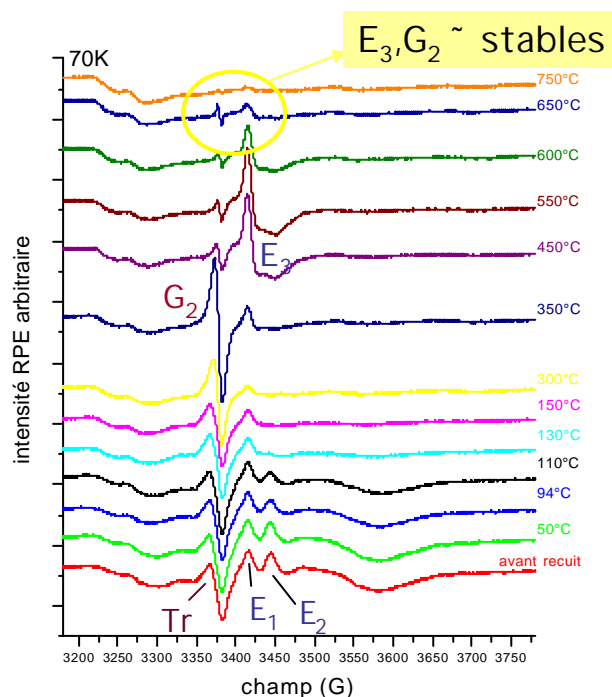


Fig. 9. Evolution des spectres RPE d'un échantillon de hollandite irradié $E=1$ MeV et $F=1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ au cours de traitements thermiques isochrones de 15 min. La température du recuit est indiquée près de chaque spectre (spectres enregistrés à $T=70\text{K}$).

Cependant, il faut noter que les concentrations des différents centres mises en jeu même après les doses d'irradiation les plus fortes restent relativement faibles ($< 2,3 \cdot 10^{17} \text{ spins/cm}^3$ à comparer aux $2 \cdot 10^{20}$ ions

titane/cm³ dans la structure de la hollandite). Lors des traitements isothermes à 300°C, il apparaît que les centres E₁ et E₂ disparaissent très rapidement (dès 15 min) et les signal E₃ et G₂ apparaissent par la suite. Une étude fine des spectres RPE des céramiques irradiées et recuites et de monocristaux traités sous argon [7] nous a permis de montrer que le signal E₃ était associé à des ions titanyl de surface avec la liaison courte Ti=O dirigée selon l'axe c de la structure hollandite, possédant dans leur environnement immédiat soit un ion titane (espèce majoritaire), soit un ion aluminium (espèce minoritaire) (**Fig.8**). Le fait que la disparition du signal E₁ sous l'effet des traitements thermiques isochrones est suivie de l'apparition du signal E₃ (**Fig.9**) suggère un lien de filiation entre les défauts E₁ et E₃. Comme le signal E₁ correspond à des ions Ti³⁺ de volume possédant une lacune d'oxygène en premier voisin (**Fig.8**), nous proposons alors que le centre E₁ est précurseur du centre E₃, la transformation s'effectuant par réarrangement des atomes d'oxygène autour du titane, avec migration vers la surface (**Fig.8**). Une étude fine du signal G₂ nous a permis en outre de proposer que ce signal était attribuable à des agrégats d'espèces oxygénées O₂²⁻ (diamagnétiques) et O₂⁻ (paramagnétiques) de taille inférieure à 10 μm. De tels agrégats pourraient se former lors du traitement thermique des échantillons irradiés par un mécanisme de saut électronique et atomique (**Fig.10**). En effet, le transfert thermiquement activé d'un électron d'un ion O²⁻ vers un ion superoxyde voisin aura pour effet d'affaiblir la liaison chimique entre les deux oxygènes de cette espèce (peuplement d'une orbitale anti-liante), favorisant ainsi le saut d'un atome d'oxygène entre deux sites voisins. Une telle migration d'atomes d'oxygène pourrait alors produire une accumulation de ces espèces riches en oxygène mais faiblement chargées à certains endroits du matériau. Une ultime capture de trous électroniques pourrait aboutir à la formation d'oxygène moléculaire O₂. Nous n'avons cependant pas observé cette ultime étape par spectroscopie Raman (absence du pic caractéristique de l'oxygène moléculaire, situé à 1550 cm⁻¹).

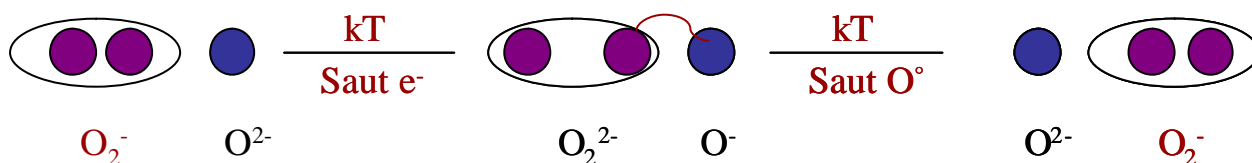


Fig.10. Mécanisme proposé pour la diffusion des centres à trous électroniques (ions superoxyde O₂⁻) lors des recuits conduisant à des agrégats (centres G₂).

La **Fig.11** résume l'effet des irradiations électroniques sur un grain de hollandite Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O₁₆ (formation des centres E₁, E₂ et Tr) et du traitement thermique conduisant aux centres E₃ (surface) et G₂ (agrégats dans la masse).

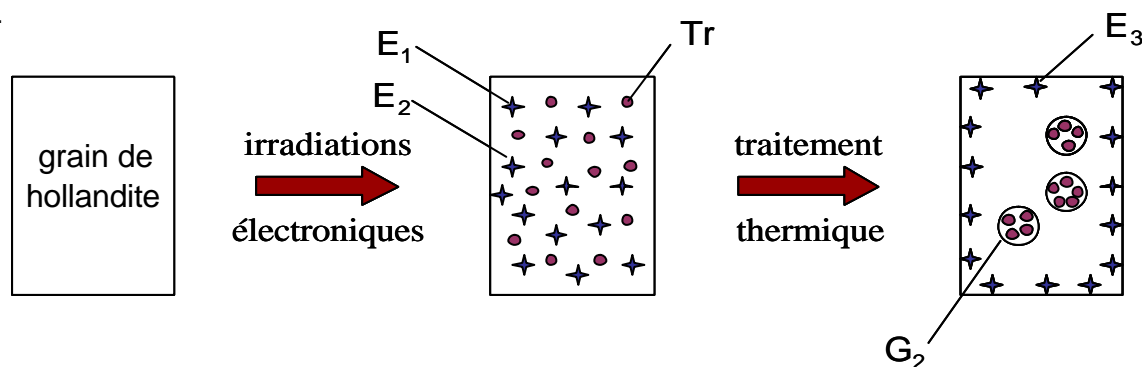


Fig. 11. Effet des irradiations électroniques suivi de recuits sur un grain de hollandite de la céramique Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O₁₆.

5. Conclusions

Cette étude a donc montré que la hollandite est un matériau globalement résistant aux irradiations électroniques, tant au niveau de sa structure que de la faible concentration des défauts ponctuels induits. Les irradiations ont uniquement induit des modifications de l'environnement local des cations du squelette (Al^{3+} , Ti^{4+}), résultant d'une augmentation du désordre dans les tunnels, associée à des déplacements d'ions baryum et à la formation de lacunes d'oxygène. La RPE a notamment mis en évidence les défauts ponctuels relatifs à ces modifications autour du titane tels que des ions Ti^{3+} dont l'environnement est enrichi en baryum (centre E_2) et des ions Ti^{3+} associés à une lacune d'oxygène (centre E_1). Des espèces oxygénées de type O_2^- (centre T_1) sont également formées. Ces défauts sont relativement stables dans le temps (au moins deux ans et demi à température ambiante) et en température (disparition entre 150 et 350°C lors de traitements thermiques isochrones de 15 minutes). De plus, leur recuit thermique engendre la création d'autres défauts correspondant à des ions Ti^{3+} de surface de type titanyl (centre E_3) et des agrégats d'oxygène (centre G_2). L'apparition de ces centres indique une séparation des centres à électron et des centres à trou électronique, ce qui suggère qu'à terme ces défauts vont s'accumuler au lieu de se recombiner, pouvant alors engendrer des modifications plus importantes du matériau (**Fig.11**).

Toutefois il est important de souligner les différences entre les irradiations électroniques externes et les conditions réelles d'auto-irradiation lors du stockage du césium radioactif. Il apparaît ainsi que ces irradiations externes simulent principalement les défauts produits par les particules β le long de leur parcours dans les grains de hollandite. De plus, dans la présente étude, l'énergie des particules β , le débit de dose et la température d'irradiation sont différents des conditions réelles. Tout d'abord, la désintégration β du césium produit essentiellement des électrons de 0,514 MeV (^{137}Cs) qui n'engendreront pas de déplacements de baryum, d'après l'énergie de déplacement des ions baryum estimée à 21 eV (**Fig.3**). Par conséquent, le défaut E_2 ne sera pas formé en grande quantité lors du stockage. De plus, certaines des modifications de l'environnement local des ions Al^{3+} , résultant d'un réarrangement des cations Ba^{2+} , ne seront probablement pas induites. Néanmoins, la désintégration β engendrera des déplacements d'oxygène et des excitations électroniques. Par conséquent, les défauts de type Ti^{3+} (E_1) et O_2^- seront probablement formés. Or, ce sont ces derniers qui conduisent à la formation d'agrégats d'oxygène qui pourraient induire des modifications du matériau. De plus, ces agrégats sont formés par les recuits isothermes à 300°C des matériaux irradiés et présentent une grande stabilité dans le temps. Par ailleurs, nous avons vu que nos irradiations ne simulent que les 30 premières années de stockage et donc une éventuelle accumulation de ce type de défauts est à attendre. Par conséquent, un des seuls points qui pourrait jouer un rôle sur la résistance aux irradiations de la hollandite est la présence de ces agrégats. Il serait alors important d'effectuer des irradiations directement à haute température (300°C) pour déterminer si le défaut de type agrégats est également formé.

Remerciements:

Nous remercions particulièrement le CEA et le GDR Nomade pour leur soutien financier dans le cadre de cette étude sur les matrices de confinement spécifique. Nous tenons aussi à remercier particulièrement Léo Mazerolles (CECM, Vitry) pour son étude en microscopie électronique en transmission sur nos échantillons, Daniel Neuville pour avoir eu accès à son spectromètre Raman et Jean-Marc Costantini (CEA Saclay) pour ses conseils et discussions fructueuses concernant l'effet des irradiations sur la hollandite.

Références:

- [1] Lefèvre, J. *Les déchets nucléaires*, Eyrolles (Paris) 1986.
- [2] Dozol, J. F., Lamare, V. *Clefs CEA* **46**, 28, 2002.
- [3] Nabot, J. P., Sudreau, F. *Clefs CEA* **53**, 89, 2006.
- [4] Campayo, L. *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, 2003.
- [5] Bart, F., Leturcq, G., Rabiller, H. *Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industry IX*, **155**, 11, 2004.
- [6] Aubin-Chevaldonnet, V., Caurant, D., Dannoux, A., Gourier, D., Charpentier, T., Mazerolles, L., Advocat, T. *J. Nucl. Mater.* (soumis)
- [7] Aubin-Chevaldonnet, V. *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI, 2004.
- [8] Ringwood, A. E., Kesson, S. E., Reeve, K. D., Levins, D. M., Ramm, E. J. *In Radioactive waste forms for the future*; North Holland (Amsterdam) 233, 1988.
- [9] Carter, M. L., Vance, E. R., Mitchell, D. R. G., Hanna, J. V., Zhang, Z., Loi, E. *J. Mater. Res.* **17**, 2578, 2002.
- [10] Ball, C.J., Woolfrey, J.L. *J. Nucl. Mater.* **118**, 159, 1983.
- [11] Barry, J.C., Hutchinson, J.L., Segall, R.L. *J. Mater. Science* **18**, 1421, 1983.
- [12] Bursill, L.A., Smith, D.J. *J. Solid State Chem.* **69**, 343, 1987.
- [13] Cheary, R. W. *Materials Science Forum* **27-28**, 397, 1988.
- [14] Dunlop A., Lesueur D., Dural J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **42**, 182, 1989.
- [15] Knoll G. F. *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, 2000.
- [16] Aubin-Chevaldonnet V., Gourier D., Caurant D., Esnouf S., Charpentier T., Costantini J. M., *J. Phys. Condens. Matter.* **18**, 4007, 2006.
- [17] Aubin, V., Studer, F., Caurant, D., Gourier, D., Nguyen, N., Ducouret, A., Baffier, N., Advocat, T. *Conférence Atalante 2004: Advances for future nuclear fuel cycles*, 21-24 Juin 2004, Nîmes (France).
- [18] Aubin V., Caurant D., Gourier D., Baffier N., Advocat T., Bart F., Leturcq G., Costantini J-M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **807**, 315, 2004.
- [19] Aubin V., Caurant D., Gourier D., Baffier N., Esnouf S., Advocat T., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **792**, 61, 2004.