



LA RADIOLYSE DE L'EAU

Une équipe du SCM étudie les mécanismes fondamentaux de décomposition chimique de l'eau sous l'effet des rayonnements, ou radiolyse.

Dès le début de la découverte de la radioactivité, les chercheurs se sont intéressés aux effets chimiques provoqués par les rayonnements. Malgré la faiblesse des sources radioactives de l'époque qui rendait les expériences quantitatives pratiquement impossibles, on a trouvé que l'eau irradiée par les rayons α du radium se décomposait en formant de l'hydrogène et de l'oxygène. Un peu plus tard, il fut montré que ce phénomène de radiolyse de l'eau donnait lieu aussi à la formation d'eau oxygénée H_2O_2 . Avant la guerre de 1914, le français Debierne avait déjà reconnu que la décomposition de l'eau par les rayons α impliquait la formation d'espèces instables. Un grand pas a été accompli par les chimistes du projet Manhattan qui ont montré que l'eau se décomposait avec formation de radicaux libres H et OH, mais ce travail est resté classé pendant plusieurs années. Un des phénomènes les plus déroutants était qu'en présence d'hydrogène la décomposition de l'eau était inhibée alors qu'elle augmentait en présence d'oxygène ou d'eau oxygénée.

L'explication de ce comportement paradoxal, spécifique de l'eau, a été donnée par Allen qui a montré que H_2 et H_2O_2 se recombinaient sous rayonnement grâce aux radicaux H et OH. Le mécanisme, bien que complexe (il fait intervenir en particulier une réaction chimique en chaîne), rend parfaitement compte des résultats expérimentaux.

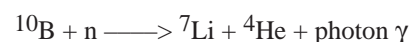
L'étude détaillée du mécanisme de l'action de l'hydrogène conduisait A.O. Allen à suggérer en 1958 que l'atome H n'était pas l'espèce principale formée par la radiolyse de l'eau. Cette hypothèse fut confirmée quelques années plus tard par la découverte de l'électron hydraté par E.J. Hart et J.W. Boag. Cette espèce chimique originale, notée e_{aq} , peut être décrite comme un électron entouré de molécules d'eau. Elle est stabilisée par l'attraction entre la charge de l'électron et les moments dipolaires électriques des molécules d'eau. Sa chimie est maintenant bien connue.



Photo 1: André Debierne (1874-1949), vers 1901

La radiolyse de l'eau dans les réacteurs nucléaires.

Dans le circuit primaire des réacteurs nucléaires exploités par l'Electricité de France, l'eau portée à une température de $300^\circ C$ sert à la fois de modérateur et de fluide caloporteur. Elle est soumise à un rayonnement intense constitué de neutrons et de rayons γ dus à la réaction de fission de l'uranium. La réaction nucléaire en chaîne est contrôlée grâce à la propriété du bore 10 d'absorber les neutrons thermiques :



L'énergie cinétique de 7Li et de 4He (2,2 MeV) contribue aussi à la radiolyse de l'eau. Pour éviter la corrosion du circuit primaire, il est nécessaire de limiter au maximum la formation d'oxygène ou d'eau oxygénée par radiolyse. Pour cela, on ajoute dans l'eau préalablement désoxygénée un peu d'hydrogène. Cet hydrogène qui n'est pas consommé aide à recombinaison comme on l'a vu plus haut les produits de la radiolyse en eau. Les études menées dans le cadre d'une

LA RADIOLYSE PULSEE

La durée de vie des radicaux provenant de la radiolyse de l'eau n'excède pas quelques microsecondes. Pour pouvoir identifier ces radicaux en temps réel et déterminer leurs vitesses de réaction avec des composés chimiques, il est nécessaire d'utiliser une technique spécifique : la radiolyse pulsée.

La source de rayonnement utilisée est en général un accélérateur d'électrons portant leur énergie cinétique à quelques méga-électrons-volts. Les électrons sont émis par paquets au cours d'impulsions dont la durée est comprise entre 10 nanosecondes et 1 microseconde. La variation de la concentration des radicaux au cours du temps est mesurée par une méthode optique. Car chaque radical peut être identifié par son spectre d'absorption dans le domaine visible ultra-violet ou proche infra-rouge.

Très récemment une équipe du SCM, de l'Université Paris V et du CIRIL a appliqué cette technique avec le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) situé à Caen. Des expériences préliminaires ont montré qu'il était possible d'observer en temps réel l'électron hydraté produit par radiolyse de l'eau avec des ions carbonés d'une énergie initiale de 720 MeV.

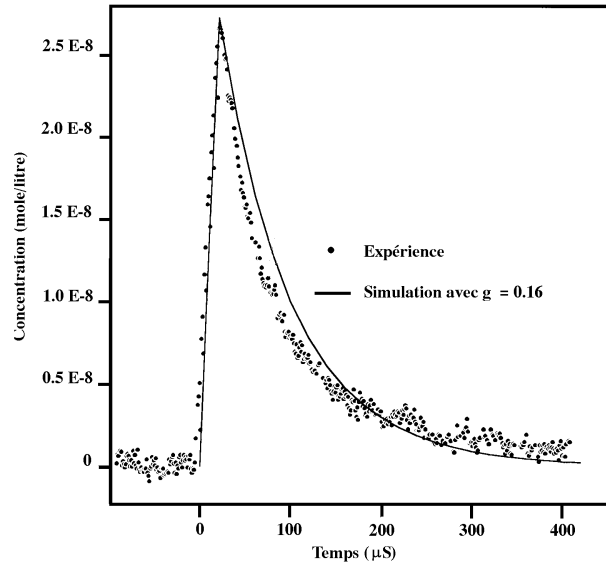


figure 1 : Formation et disparition de l'électron hydraté. g est le nombre d' e^- hydratés pour 100 eV. L'origine correspond à l'impulsion

collaboration entre DSM, DRN et DTA ont pour objet de mieux connaître ce mécanisme de l'action de l'hydrogène qui, malgré son apparente simplicité, implique une trentaine de réactions chimiques.

Un problème similaire se pose pour le futur réacteur de fusion thermonucléaire contrôlée. Le programme ITER relatif à ce projet associe l'Europe, le Canada, la CEI, les Etats-Unis et le Japon. L'eau servant au refroidissement de la première paroi faisant face au plasma sera soumise à un rayonnement dix fois plus intense que dans les réacteurs de fission. Les études menées au DRECAM/SCM dans le cadre du projet ITER ont pour but de déterminer si l'on pourra également inhiber la radiolyse de l'eau en ajoutant de l'hydrogène.

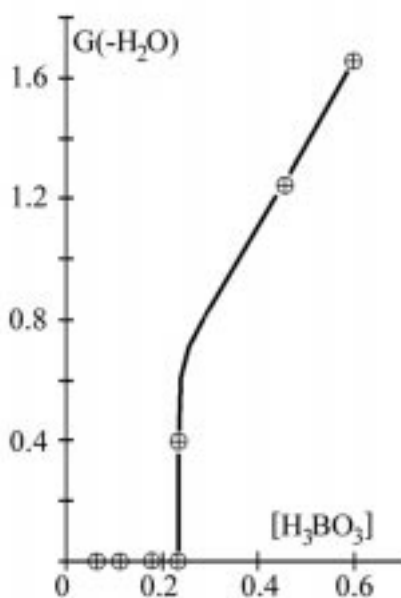


figure 2 : Décomposition de l'eau à 30°C pour une puissance de 70 KW en fonction de la concentration en acide borique.

Un aspect remarquable révélé par ces études est que l'inhibition de la radiolyse de l'eau par addition d'hydrogène est un phénomène à seuil qui dépend de la concentration de l'hydrogène, de la température de l'eau, de la nature du rayonnement et de la présence éventuelle d'impuretés chimiques (produits de corrosion). Une très faible modification de l'un de ces paramètres lorsqu'on est proche du seuil peut faire brutalement basculer la radiolyse de l'eau. Un exemple est montré dans la figure 2 où est observé la décomposition de l'eau en fonction de la concentration d'acide borique. Au delà d'une certaine concentration, on observe soudainement la décomposition de l'eau avec formation d'hydrogène, d'oxygène et d'eau oxygénée. Ce phénomène brutal est dû à l'empoisonnement de la réaction en chaîne recombinant H₂ et H₂O₂. Dans certains cas, on observe un phénomène de saturation : lorsque les concentrations de O₂ et H₂O₂ augmentent trop, la réaction en chaîne s'arrête. Cette saturation fut confirmée par des simulations sur ordinateur.

Ainsi, la connaissance de la variation du seuil en fonction des différents paramètres permettra la modélisation du système complexe des réactions chimiques intervenant dans la radiolyse. Cette modélisation a pour objet d'éviter qu'un réacteur de fission ou de fusion ne se trouve dans une situation d'équilibre instable vis-à-vis de la radiolyse avec formation d'oxygène et d'eau oxygénée qui conduisent à une corrosion accrue du circuit de refroidissement ainsi qu'à une augmentation de la radioactivité de l'eau.

Pour en savoir plus :

- G. Baldacchino, et al., J. Chim. Phys. **94** (1997) 200.
- B. Hickel et al., J. Chim. Phys. **90** (1993) 755.

Contact :

B. Hickel (01 69 08 51 26).

Croissance d'un film de cuivre sur l'alumine : De la maîtrise de la "surface propre" au mécanisme de la croissance

Les systèmes métal/oxyde sont massivement utilisés dans les technologies avancées. On les rencontre dans les produits industriels (catalyseurs, transistors à effet de champ, vitrages, ...) ainsi que dans le domaine plus restreint, mais très actif, des dépôts de couches minces.

LES surfaces d'oxydes isolants sont couramment utilisées comme supports de films minces supraconducteurs ou magnétiques. Dans la plupart des cas, les films sont réalisés en condensant les matériaux que l'on désire déposer à partir d'une phase vapeur sur un substrat monocristallin. Pour contrôler la croissance, il est nécessaire de comprendre comment le dépôt métallique se forme, à l'échelle atomique, sur la surface d'oxyde. Ce problème comporte deux facettes : la connaissance de la surface d'oxyde support (physique des surfaces) et le mode de nucléation-croissance du dépôt métallique sur cette surface (physique de la croissance).

L'expérience acquise sur les métaux et les semi-conducteurs, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, n'était pas directement transposable aux surfaces d'oxydes, en raison d'un certain nombre de particularités :

- Tout d'abord, il est difficile d'obtenir des surfaces d'oxydes chimiquement propres, de bonne qualité cristallographique, et de stoechiométrie définie, car tout traitement de préparation peut modifier chacun de ces facteurs.

- Lors de la caractérisation de la surface par les techniques utilisant des faisceaux d'électrons ou de photons, il se pose un problème particulier aux oxydes isolants électriques : exposés au faisceau, ils acquièrent une charge électrostatique. La mise en oeuvre des techniques d'études utilisées de façon routinière sur les métaux et semi-conducteurs s'avère alors difficile. Il a fallu développer des techniques de compensation de charge pour obtenir des résultats expérimentaux reproductibles.

- Enfin, les outils théoriques mis au point pour les métaux se sont révélés inadaptés pour décrire la structure électronique des oxydes. Ceci résulte du caractère "iono-covalent" et directionnel des liaisons chimiques. Ainsi, de nouvelles méthodes ont été développées.

Diverses équipes dans le monde sont parvenues à préparer des surfaces bien définies d'oxydes isolants, sur lesquelles on peut étudier la physique de la croissance d'un film métallique à l'échelle atomique.

Dans cette perspective, une équipe du SRSIM s'est intéressée à la croissance d'un film de cuivre, à partir d'une phase vapeur, sur une surface d'alumine monocristalline Al_2O_3 . La figure 1 montre la surface idéale, qui serait obtenue en coupant le cristal selon un plan cristallographique (0001). En réalité, on observe des arrangements atomiques et des

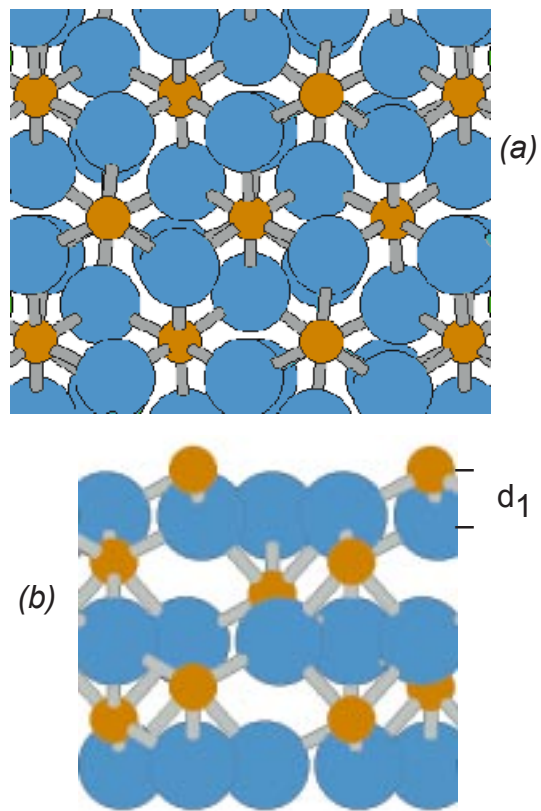


figure 1 : Surface d'alumine Al_2O_3 idéale, obtenue en coupant le volume selon un plan cristallographique (0001). a) vue de dessus, b) vue de côté.

stoechiométries à la surface très différents, que l'on peut faire varier par des traitements thermiques appropriés.

Ainsi, après un chauffage à $1\ 400^\circ C$ en présence d'oxygène, on obtient dans le plan de surface la maille hexagonale de la figure 1a, mais la distance entre les plans est fortement modifiée. La distance d_1 entre les deux premiers plans est inférieure à la moitié de la distance homologue au coeur du cristal. Cette contraction est bien supérieure à la contraction ou dilatation observée habituellement dans les métaux. Lorsque l'on soumet cette surface à un chauffage à $1\ 400^\circ C$ sous ultra-vide, la surface s'appauvrit en oxygène et subit une "reconstruction" (figure 2).

La maille élémentaire de la surface devient très grande : son

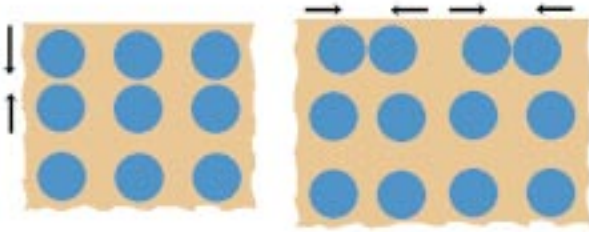


figure 2 : Représentation schématique d'une relaxation de surface (variation des distances entre plans de surface) et d'une reconstruction de surface (modification de la maille élémentaire dans le plan de surface).

côté est multiplié par un facteur $\sqrt{31}$ et elle tourne de 9° . La structure électronique de ces deux surfaces a été étudiée au SRSIM et leur structure cristallographique a été résolue en utilisant la diffraction de rayons X en incidence rasante par une équipe du DRFMC/SP2M à Grenoble.

Sur ces deux types de surfaces, on a étudié les premières étapes de la formation d'un film de cuivre, pour des quantités déposées plus faibles que l'équivalent d'une monocouche. Dans les deux cas, le dépôt se construit par "nucléation-croissance" d'îlots tridimensionnels, directement sur la surface, sans formation initiale d'une couche uniforme de cuivre (figure 3a).

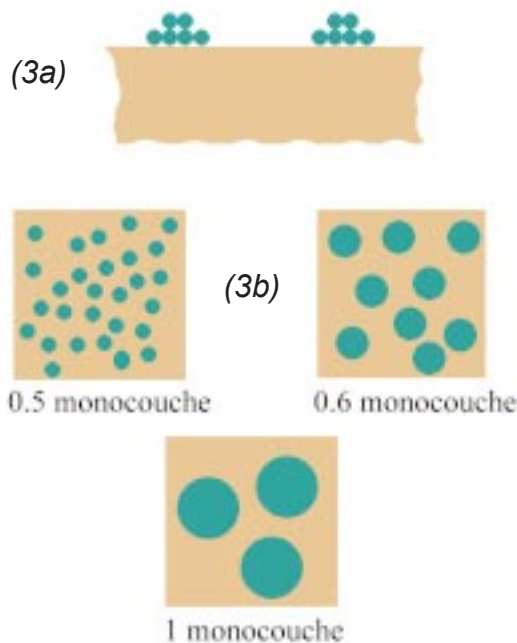


figure 3 : Représentation schématique du mode de croissance Cu/Al₂O₃
a) vue de côté
b) vue de dessus

Cette observation démontre la faible affinité du cuivre pour la surface d'alumine, dès la première couche déposée. Il s'agit d'une croissance différente de celle que l'on obtient sur un substrat de cuivre (Phases Magazine n°14), où les îlots sont bidimensionnels. Pour notre étude, nous avons sondé l'environnement atomique local autour des atomes de cuivre du dépôt, par une technique d'absorption des rayons

X produits par le synchrotron du LURE (spectroscopie EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'EXAFS permet de mesurer la coordination moyenne, c'est-à-dire le nombre d'atomes premiers voisins d'un type d'atome sélectionné. Dans le cuivre massif, tous les atomes ont la coordination 12, caractéristique du réseau cubique à faces centrées (cfc). Pour de petits agrégats, les atomes périphériques sont majoritaires, si bien que la coordination moyenne se trouve réduite. A partir des coordinences moyennes mesurées pour une surface reconstruite et pour des quantités de cuivre déposées équivalentes à 0,5, 0,6 et 1 monocouche d'atomes, nous avons respectivement déterminé des rayons moyens d'îlots de 2,5, 4 et 7 Å. La croissance du rayon moyen varie de façon quasiment linéaire avec la quantité de cuivre déposée ; ce comportement implique une diminution de la densité d'îlots et par conséquent leur coalescence (figure 3b).

La fraction de surface recouverte reste constante. Ce mécanisme de croissance-coalescence des agrégats de cuivre sur la surface d'alumine est analogue à celui de la formation de la buée (Phases Magazine n° 12). Le régime de croissance individuelle des agrégats, où le rayon moyen croît comme la racine cubique du temps de dépôt, se produit pour une quantité de cuivre déposée inférieure à une demi-monocouche. Au delà, s'amorce le processus de coalescence. Ces premiers résultats ouvrent tout un champ d'investigations, comme l'étude systématique des lois d'échelle de la croissance tridimensionnelle dans le domaine inférieur à la monocouche.

Pour en savoir plus :

sur les surfaces d'alumine :

M. Gautier et al., J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 323.

sur Cu/Al₂O₃ :

S. Gota et al., Surf. Sci. **323** (1995) 163.

M. Gautier-Soyer et al., Phys. Rev. B, **54** (1996) 10366.

Contacts :

Martine Gautier-Soyer (01 69 08 50 77)

Susana Gota (01 69 08 94 04).

Le Service de Physique Théorique (SPhT) a ouvert récemment un site Internet public, <http://www-sphT.cea.fr>. Vous y trouverez les publications du SPhT et du SPEC et le calendrier des séminaires. A l'occasion de cette annonce, la documentation SPhT-SPEC rappelle qu'en application de la loi du 6 Janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, toute personne dispose d'un droit d'accès et de rectification pour les informations la concernant.
M. Gingold (01 69 08 72 10).

Phases magazine (La Lettre du DRECAM et du SPhT)

Directeur de la Publication : François Gounand

Comité de Rédaction :

C. Fermon (SPEC) ; S. Ayrault (LPS) ;

L. Barbier (SRSIM) ; J.P. Blaizot (SPhT) ;

M. Gingold (SPhT) ; A. Menelle (LLB) ;

M. Mons (SPAM) ; E. Soulié (SCM)

Réalisation : L. Boyer, C. Fermon

Impression : Impact Graphic

ISSN N°1276-8650 Dépôt légal 4ème trimestre 1997