Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 : étude profilométrique et microstructurale

Benoît Marchand

▶ **To cite this version:**

Benoît Marchand. Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 : étude profilométrique et microstructurale. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : . tel-00830100

HAL Id: tel-00830100
https://theses.hal.science/tel-00830100

Submitted on 4 Jun 2013

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.

N° d'ordre 297 – 2012
LYCEN T 2012 - 20

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

DIPLÔME de DOCTORAT

Spécialité : Physique des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Benoît MARCHAND

Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 : étude profilométrique et microstructurale

Soutenue le 21 décembre 2012
devant la Commission d'Examen

Jury :

M.	P.	Nédélec	Président du jury
M.	S.	Bouffard	Rapporteur
M.	F.	Garrido	Rapporteur
M.	C.	Garnier	Examinateur
M.	L.	Raimbault	Examinateur
M.	T.	Wiss	Examinateur
M.	L.	Desgranges	Invité
Mme.	N.	Moncoffre	Directrice de thèse
M.	Y.	Pipon	Co-Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Secrétaire Général	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. BERNARD
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Bernard Ille et Guy Chanfray, directeurs successifs de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, pour leur accueil dans cet institut.

Ensuite mes remerciements vont naturellement à mes encadrants à l'IPNL, Nathalie Moncoffre, Yves Pipon et Nicolas Bererd. Je tiens à vous dire (ou plutôt à écrire) que j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous et je ne saurai jamais assez vous remercier pour votre chaleureux accompagnement tout au long de la thèse, pour votre investissement sans faille, aussi bien pour les expériences (les soirées prolongées à l'IPNL ou les nuits au tandem d'Orsay n'auront pas été vaines), que lors de l'écriture de ce manuscrit (qui vous doit lui aussi énormément). De manière plus personnelle, je tiens à remercier Nathalie pour son dynamisme que j'espère contagieux, sa franchise, sa spontanéité et sa gentillesse. Yves pour avoir toujours su trouver du temps pour répondre à toutes mes « petites questions » et d'avoir su me « canaliser » toujours dans la bonne direction (sauf pour les confiseries asiatiques !) et pour son enthousiasme inébranlable. Enfin, merci à Nicolas d'avoir lui aussi répondu à pas mal de mes questions, pour ses conseils et pour sa sympathie.

Je tiens a remercier le groupe FDM-F d'AREVA NP, pour avoir financé cette thèse et pour m'avoir accompagné dans cette recherche. Dans cette équipe, je souhaite tout particulièrement remercier Christophe Garnier pour son investissement dans cette thèse (aussi bien pour son implication dans l'obtention des financements que pour son suivi régulier, accompagné de nombreuses discussions scientifiques) et enfin pour sa sympathie et ses encouragements. Je souhaite aussi remercier Christine Delafoy et Mathieu Fraczkiewicz pour leur gentillesse, pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir dans les réunions et pour leurs remarques et corrections concernant ce manuscrit.

Je tiens ensuite à remercier Serge Bouffard et Frédérico Garrido d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je souhaite aussi remercier Frédérico pour son appui et ses conseils accours des deux semaines de polissage j'ai effectué au CSNSM au début de ma thèse.

Je souhaite remercier Patrick Nédélec d'avoir présidé le jury et aussi pour cette semaine très enrichissante d'expériences à Sofia.

Je remercie chaleureusement Louis Raimbault pour, d'une part, toutes les analyses SIMS et les discussions très intéressantes sur à peu près tous les sujets possibles et imaginables que nous avons pu avoir au cours de mes (nombreuses) visites à Fontainebleau, au cours desquelles l'idée du logiciel SDPA a pu murir, et d'autre part pour avoir accepté d'être membre de mon jury.

Ensuite je tiens à remercier Thierry Wiss et Lionel Desgranges d'avoir également accepté d'être membre de mon jury et pour leurs conseils et commentaires sur ce manuscrit.

Je remercie aussi Philippe Sainsot pour d'une part toutes les mesures de cratères réalisées à l'INSA et d'autre part pour les discussions et ses explications sur la modélisation qui m'ont permis de développer le logiciel SDPA.

Je souhaite aussi remercier Thierry Épicier pour ne pas avoir compté les heures des journées d'analyses MET, et ses discussions très intéressantes.

Je tiens aussi à remercier Guillaume Guimbretière pour la semaine d'analyses Raman que j'ai passée au CEMHTI et pour toutes ses explications concernant le traitement des données.

I wish also to thank Nikolay Djourelov for all the PAS measurements and for all the nice scientific discussions that we have had.

Je remercie aussi Marcel Toulemonde pour l'aide qu'il m'a apportée dans la compréhension des mécanismes au cours de multiples discussions et pour les calculs qu'il a réalisés.

Je souhaite aussi remercier toute l'équipe accélérateur de l'IPNL pour leur aide constante tout le long de mon étude, à commencer par Christophe Peaucelle le chef de groupe pour tous ses conseils et développements qu'il a réalisé, Angela Perrat-Mabilon pour les (nombreuses) implantations et pour son extrême gentillesse, Clément Bernard, Alain Gardon, et Yves Champelovier pour avoir dompté le capricieux accélérateur 4 MV, et Raphael Fillol pour son aide dans l'installation du four Nabertherm 2.0.

Je souhaite aussi remercier Noel Giraud et Timothée Brugière pour m'avoir initié aux secrets de ROOT et avoir résolu une multitude de problèmes de programmation.

Ensuite je tiens à remercier tous les membres de l'équipe ACE : Nelly Toulhoat pour sa bonne humeur quotidienne et son aide lors des manips (les fameuses manips d'Orsay, ou les nuits à l'accélérateur), Clotilde Gaillard pour son aide pour les manips (entre autre, encore et toujours les fameuses manips d'Orsay) et sa gentillesse. Je tiens aussi à remercier Nathalie Millard-Pinard pour sa gentillesse et Stéphane Gavarini pour les quelques conseils qu'il m'a donnés et son rire qui s'entend de loin.

Je remercie aussi Clément Chauvet pour le suivi quotidien de mon PC et la résolution de tous les petits problèmes qu'il a pu rencontrer.

Je souhaite aussi remercier Sylvie Flores pour sa gentillesse et son efficacité et pour l'attention qu'elle porte à tous les doctorants du labo.

Je tiens ensuite à remercier les différents thésards du groupe pour leur sympathique compagnie, aussi bien les anciens tels que René Bès, et Claire-Emilie Vauday qui m'ont montré la voie (un peu effrayant quand on est en première année, mais finalement ca y est, je ne suis plus un Bleu ☺), ou Gäelle Guttierez, avec qui j'ai eu le plaisir de partager pas mal de conférences et manips, pour sa sympathie. Bien sûr il y aussi la future génération, tout d'abord Gwennäelle Silbermann, avec qui nous avons œuvré pour la réconciliation AREVA/EDF, et pour tous les joyeux moments passés dans le bureau 415 ! Antoine Blondel, pour les cafés matinaux bien réconfortant en période de rédaction et Mhedi Gherab le fantôme du bureau pour sa sympathique présence et ses bonnes blagues (lorsqu'il était là). Je souhaite aussi remercier Maël Le Guillou pour ses initiations à LaTeX, sa créativité et ses marronnages informatiques.

Je souhaite aussi remercier Olivier Bondu pour tous les kebabs, pic-nic, café et demi de rédaction.

Je remercie toute l'équipe de l'APPN pour ajouter un peu de vie à l'IPN et, avec Bogna Kubik et Antiquarks pour cette belle expérience qu'a été « les fourneaux de l'invention »

Je souhaite aussi remercier les doctorants ou anciens doctorants pour la vie à et en dehors du laboratoire : Maxime Guibault, Julien Chasserat, Louis Sgandurra, Martin Elmer, Pierre-Alexendre Pantel, Robin Jodon, Jérémi Perrat, Laure Massacrier, Sébastien Viret, Nicolas Beaupere, Thomas Cajgfinger.

Naturellement, je tiens aussi à remercier tous mes amis lyonnais (ou d'ailleurs) pour leurs soutiens!

Et enfin je souhaite remercier ma famille et mes parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui (sans blague ^^)

Résumé

En France, l'énergie électrique est majoritairement produite (78 %) grâce au fonctionnement de 58 REP (Réacteurs à Eau Pressurisée). Lors du fonctionnement de ces réacteurs, de nombreux produits de fission (PF) sont générés dans le combustible qui est de l'UO_2 enrichi à environ 4% en ^{235}U. Parmi eux, il est important de connaître le comportement du xénon et du krypton, produits de fission gazeux qui sont abondamment produits (près de 15 % des produits de fission stables). De plus, de par leur nature chimique, ces deux gaz ont une très faible solubilité dans le combustible et vont donc avoir tendance à se regrouper sous forme de bulles (pour minimiser la tension de surface) pouvant ainsi engendrer un gonflement de la pastille d'UO_2. Le gaz formé peut aussi être libéré hors de la pastille, entrainer une augmentation substantielle de la pression dans la gaine de combustible et ainsi limiter l'utilisation du combustible. Cependant, les mécanismes de migration, traditionnellement étudiés de manière indirecte en mesurant la quantité de gaz relâché après irradiation, ne sont pas encore totalement compris. Il est fréquemment supposé que la diffusion atomique est le seul mécanisme susceptible d'entrainer une migration du xénon.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence de manière directe les différents mécanismes gouvernant le comportement thermique et sous irradiation du xénon dans UO_2. Pour cela, nous avons utilisé l'implantation ionique qui nous permet d'introduire du xénon dans des échantillons de dioxyde d'uranium. Cette implantation engendre un profil de concentration quasi-gaussien de xénon (variation de la concentration en fonction de la profondeur) dans les 300 premiers nanomètres de l'échantillon. Suite à différents traitements qui sont d'une part des recuits entre 1400°C et 1600°C afin d'étudier l'impact de la température et d'autre part des irradiations avec des ions afin de simuler l'impact des produits de fission dans le combustible, les profils de concentration ont été mesurés par microsonde ionique (SIMS). Bien que la faisabilité de la mesure du xénon ait été démontrée dans différents articles, aucun profil de concentration n'avait jusqu'à présent été présenté dans la littérature. Dans le dioxyde d'uranium, un traitement classique des données SIMS n'est pas adapté. Un nouveau logiciel de traitements des données a donc été développé au cours de cette thèse qui permet l'obtention de profils reproductibles.

Aucune diffusion du xénon n'a pu être observée lors des recuits à 1400°C et à 1600°C indiquant une absence de mobilité du xénon dans ces conditions. Des études complémentaires de caractérisation de défauts de type lacunaire et de bulles de xénon ont été effectuées par spectroscopie d'annihilation de positrons (PAS) et par microscopie électronique par transmission (MET). Elles montrent des modifications importantes de la microstructure d'UO_2 induites par la formation de bulles à 1400°C et 1600°C pouvant expliquer l'absence de diffusion observée.

Les études sous irradiation à fort (dE/dx) électronique ont montré une diffusion et un transport du xénon dépendants des températures d'irradiation. Pour les irradiations à 600 et 1000°C, les caractérisations de la microstructure, mettent en évidence la formation de bulles de xénon alignées avec la direction du faisceau d'ions incidents. A contrario, les chocs balistiques (irradiation avec des ions Argon de 800keV) n'ont causé aucune modification significative des profils quelle que soit la température d'irradiation.

Abstract

In France, electricity is mainly produced (78%) through the operation of 58 PWRs (Pressurized Water Reactors). During reactor operation, many fission products (FP) are generated in the fuel which is, in most cases, UO_2 enriched to about 4% in ^{235}U. Among FPs, gaseous fission products as Xenon and Krypton, are abundantly produced (around 15% stable fission products). Because of their chemical nature, those two gases have a very low solubility in the fuel and therefore tend to form bubbles (to minimize surface tension) and can cause pellets swelling. The formed gas can also be released out of the pellet, and lead to a substantial increase in the pressure within the fuel cladding, thereby limiting the energy production. However, migration mechanisms, traditionally studied indirectly by measuring the amount of gas released after irradiation, are not yet fully understood. It is frequently assumed that atomic diffusion is the only mechanism that can lead to a migration of xenon.

The objective of this thesis is to provide direct evidence of the different mechanisms controlling the behavior of Xenon during thermal annealing and irradiation. Therefore, we used ion implantation to introduce Xenon in uranium dioxide samples. After implantation, the Xenon distribution follows a quasi-Gaussian concentration profile (variation of the concentration regard to the depth) located in the first 300 nanometers of the sample. We have performed post-implantation annealing at 1400 °C and 1600 °C in order to study the impact of the temperature, and irradiation with ions to simulate the impact of fission products in the fuel. Subsequently, concentration depth profiles were measured by ion microprobe (SIMS). Although the feasibility of Xenon measurement has been demonstrated in several articles, no concentration profile had so far been presented in the literature because a classical data processing of SIMS data is not suitable in uranium dioxide. Therefore a new data processing software has been developed in the frame of this thesis to reconstruct depth profiles.

From depth profile comparison, no significant Xenon mobility was observed during annealing at 1400 °C and 1600 °C. Further TEM studies highlighted bubble formation, which can trap the Xenon and thus explains its immobility.

Studies of irradiation effects at high electronic stopping power ($(dE / dx)_{electronic} = 30$ keV.nm^{-1}) show diffusion and transport of Xenon if Uranium vacancy migration is activated (above ~ 800 °C). Below this threshold temperature, migration was only observed at the surface of the samples. Those results indicate that, with such an electronic stopping power, heterogeneous resolution of Xenon bubbles occurs and that Xenon migration is related to uranium vacancy mobility. Irradiation with low energy argon ions at the same temperature did not induce any modification and bubbles were observed, which implies that homogeneous Xenon resolution is not a relevant mechanism in our experimental conditions

Table des matières

Introduction ____ *15*

Chapitre 1 : Contexte de l'étude ____ *17*

I. L'utilisation du nucléaire pour la production d'électricité ____ **18**

I.1. Les besoins énergétiques mondiaux ____ 18

I.2. La production d'énergie électrique dans le monde ____ 19

I.3. L'énergie nucléaire dans le monde ____ 20

I.4. Le nucléaire en France ____ 22

I.5. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée ____ 23

i. Production de l'électricité dans un REP ____ 23

ii. Les assemblages et les crayons ____ 25

iii. Les différents types de gestions dans les centrales nucléaires ____ 26

II. Dans le cœur du réacteur ____ **27**

II.1. La fission ____ 27

II.1.a. Les différents isotopes fissiles ____ 27

II.1.b. Section efficace de fission ____ 28

II.1.c. L'énergie libérée ____ 28

II.1.d. Les produits de fission ____ 29

i. Energie des produits de fission ____ 29

ii. Rendement de fission ____ 30

iii. Nature des produits de fissions ____ 31

II.2. La spécificité des produits de fission gazeux ____ 32

II.2.a. Rendement de fission des produits de fission gazeux ____ 32

II.2.b. Impact de la présence de produits de fissions gazeux dans le combustible ____ 32

II.2.c. Prise en compte des contraintes dans le milieu industriel ____ 33

III. Problématique de la thèse ____ **34**

Chapitre 2 : Etat de l'art sur le comportement du xénon dans le dioxyde d'uranium ____ *35*

I. Quelques rappels sur la structure UO_2 ____ **36**

I.1. Propriétés cristallographiques de UO_2 ____ 36

I.1.a. Structure cristalline ____ 36

I.1.b. Modes de vibrations du réseau cristallin ____ 36

I.2. Défauts existants dans la structure UO_2 ____ 37

I.2.a. Les défauts ponctuels ____ 38

i. Nature des défauts ponctuels ____ 38

ii. Formation des défauts ____ 38

iii. Guérison des défauts ____ 40

I.2.b. Les défauts étendus ____ 42

II. Les différents formes allotropiques U-O ____ **44**

II.1. Diagramme de phases du système U-O ____ 44

II.2. Mécanismes d'oxydation de UO_2 ____ 46

II.3. Conservation de la stœchiométrie d'UO_2 au cours de recuit ____ 48

III. Impact de l'irradiation des produits de fission sur la structure de UO_2 ____ **49**

III.1. Calcul du pouvoir d'arrêt des produits de fission gazeux dans UO_2 ____ 49

III.2. Effet des excitations électroniques sur la microstructure de UO_2 50
III.3. Effet des dégâts balistiques sur la microstructure de UO_2 53

IV. Incorporation et migration du xénon dans UO_2 54
IV.1. Sites d'incorporation du xénon dans la matrice 55
IV.2. Les mécanismes de migration du xénon dans UO_2 55
IV.2.a. Chemins de diffusion du xénon dans UO_2 56
IV.2.b. La diffusion atomique 56
i. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion apparent du xénon dans UO_2 56
IV.2.c. Diffusion du xénon dans UO_2 assistée par l'irradiation et la température 58
i. Coefficient de diffusion apparent en fonction de la température. 58
ii. Impact de la fluence d'irradiation sur la diffusion du xénon dans UO_2 59
IV.2.d. Influence de la microstructure sur la migration du xénon dans UO_2 60
i. Influence de la taille de grain 60
ii. Influence de la stœchiométrie de $UO_{2\pm x}$ 61
IV.3. Principaux résultats expérimentaux des coefficients de diffusion apparents du xénon dans UO_2 62
IV.3.a. Détermination du coefficient de diffusion du xénon dans UO_2 irradié en réacteur 62
i. Analyse post irradiation (« out pile experiment ») 62
ii. Mesures en réacteur (« in pile experiment »). 64
IV.3.b. Détermination du coefficient de diffusion du xénon dans des échantillons implantés 65
IV.3.c. Bilan 65

V. Formation et migration des bulles de xénon dans UO_2 67
V.1. Bulles intragranulaires 67
V.1.a. La nucléation des bulles intragranulaires 67
i. Mécanisme de nucléation 68
ii. Conditions d'apparition des bulles 68
V.1.b. Mobilité des bulles intragranulaires 69
V.1.c. Croissance des bulles intragranulaires 70
V.1.d. Remise en solution 72
V.2. Bulles intergranulaires 72
V.2.a. Formation des bulles intergranulaires 72
V.2.b. Croissance 73
V.2.c. Remise en solution du xénon contenu dans les bulles intergranulaires 73
V.3. Impact des bulles intragranulaires sur le coefficient de diffusion 74

VI. Conclusion et choix des paramètres d'étude 75

Chapitre 3 : Préparation et caractérisations des échantillons de l'étude 77

I. Introduction 78

II. Préparation des échantillons 78
II.1. Fabrication et caractérisations des échantillons de UO_2 78
II.2. Polissage des échantillons 80
II.2.a. Description du polissage effectué au CSNSM 80
II.2.b. Description du polissage effectué par la société PrimeVerre 82
II.3. Guérison des défauts de polissage 82
II.3.a. Recuits de dégazage et de guérison des défauts 82
II.3.b. Caractérisations de la matrice UO_2 après guérison des défauts par spectroscopie d'annihilation de positrons 84
i. Principe de l'annihilation de positrons 84

ii. Résultats 87

III. Implantation du xénon et caractérisations physico-chimique des échantillons de UO_2 implantés en xénon 89

III.1. Choix des conditions d'implantation 90

III.2. Caractérisations physico-chimique des échantillons après implantation 91

III.2.a. Contrôle de la stœchiométrie des échantillons. 91

i. Détermination de la stœchiométrie d'un échantillon de référence par XPS 92

ii. Détermination des profils d'oxygène par NBS 92

III.2.b. Etude des défauts induits par l'implantation 94

i. Analyses de la microstructure par microscopie électronique en transmission. 94

ii. Analyse de l'environnement local des ions oxygène de la matrice après implantation par micro-spectroscopie Raman 98

ii.a. Descriptif de la technique 98

ii.b. Acquisition et traitement des données 98

ii.c. Résultats et comparaison avec la littérature 99

iii. Analyse des défauts lacunaires créés lors de l'implantation par spectroscopie d'annihilation de positrons. 100

IV. Détermination des profils de concentration de xénon dans UO_2 102

IV.1. Principe du SIMS et conditions d'analyse. 102

IV.1.a. Détermination des chronogrammes SIMS 102

IV.1.b. Détermination de la profondeur du cratère après analyse 105

IV.2. Traitement « classique » des données 106

IV.2.a. Harmonisation des temps d'analyses 106

IV.2.b. Transformation temps/profondeur 106

IV.2.c. Normalisation par le signal d'UO^+ 107

IV.2.d. Transformation $I_{SIMS}(p)$/concentration de xénon 107

IV.2.e. Résultats et interprétations 107

IV.3. Nouveau traitement de données : le logiciel SDPA (SIMS Depth Profile Achievement) 109

IV.3.a. Description de la méthode 109

IV.3.b. Mise en équations 111

i. Définition des propriétés d'une surface élémentaire 111

ii. Signal émis par la zone d'analyse 112

IV.3.c. Résultats 114

V. Bilan 116

Chapitre 4 : Etude de la mobilité thermique du xénon dans UO_2 117

I. Choix des conditions expérimentales 118

II. Effet de la température sur la migration du xénon dans UO_2 119

II.1. Migration du xénon dans UO_2 à faible concentration (implantation à 10^{15} $Xe.cm^{-2}$) 120

II.2. Migration du xénon dans UO_2 à forte concentration (implantation à 10^{16} $Xe.cm^{-2}$) 121

II.3. Exploitation des résultats 123

II.3.a. Détermination des coefficients de migration du xénon 123

II.3.b. Valeurs limites de la vitesse de transport et du coefficient de diffusion 125

II.3.c. Relâchement 126

III. Evolutions microstructurales des échantillons de UO_2 126

III.1. Détermination de la stœchiométrie de surface 126

III.2. Observation de la formation et de l'évolution des bulles suite aux recuits 129
III.2.a. Effet de la concentration de xénon sur la nanostructure de UO_2 par MET 129
i. Effet de la concentration de xénon : concentration élevée ($[Xe]_{max}$ ~1%at.) 130
i.a. Recuit à 1400°C 130
i.b. Recuit à 1600°C 130
ii. Effet de la concentration de xénon : concentration faible ($[Xe]_{max}$ ~0,1%at.) 132
III.2.b. Etude de l'évolution des bulles de xénon au cours des recuits par PAS 134
i. Formation du positronium dans UO_2 134
ii. Impact de la température sur l'évolution temporelle des bulles 134
iii. Impact de la taille des grains et de la fluence d'implantation sur la formation des bulles 136

IV. Discussion 138
IV.1. Comparaison des résultats relatifs à la migration du xénon dans UO_2 avec la littérature 138
IV.2. Influence des bulles sur la migration thermique du xénon dans UO_2 140
IV.2.a. Pour les faibles fluences d'implantation (échantillon Pb et Gb) 140
IV.2.b. Pour les fortes fluences d'implantation (échantillons Ph et Gh) 141

V. Conclusion 144

Chapitre 5 : Etude de la mobilité du xénon sous irradiation 145

I. Introduction 146

II. Mise en œuvre des expériences d'irradiation 148
II.1. La cellule d'irradiation 148
II.2. Conditions d'irradiation 149
II.2.a. Irradiation avec des ions argon de 800 keV 149
II.2.b. Irradiation avec des ions iode de haute énergie 150

III. Etude des effets balistiques 153
III.1. Evolution des profils de concentration de xénon 153
III.2. Evolution de la microstructure 154

IV. Effet de l'excitation électronique 157
IV.1. Mesures préliminaires : irradiation avec des ions iode de 152 MeV ($\boldsymbol{dEdxe = 27\ keV.nm - 1}$) 157
IV.1.a. Evolution des profils de concentration de xénon en fonction de la température d'irradiation 158
IV.1.b. Evolution de la microstructure de UO_2 en fonction de la température d'irradiation 158
IV.2. Irradiation avec ions iode de 182 MeV ($\boldsymbol{dEdxe = 30\ keV.nm - 1}$) 161
IV.2.a. Evolution des profils de concentration en fonction de la température d'irradiation 161
IV.2.b. Evolution de la microstructure en fonction de la température d'irradiation 163
i. Analyse de la déstructuration de la matrice par spectroscopie Raman 163
ii. Observation des évolutions microstructurales par MET 164
ii.a. Irradiation à 1000°C 164
ii.b. Irradiation à 600°C 165
ii.c. Irradiation à 15 °C 167
IV.2.c. Modélisation de l'évolution des profils de xénon après irradiation à 1000 °C 168

V. Discussion 171
V.1. Effet de l'irradiation sur la microstructure de UO_2 171
V.1.a. Impact des chocs balistiques 171
V.1.b. Impact de l'excitation électronique 171
V.2. Effet de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 173
V.2.a. Remise en solution du xénon 173

V.2.b. Transport et diffusion du xénon 174

VI. Conclusion 177

Conclusions et perspectives 179

Annexe A : Rutherford Backscattering Spectrometry / Nuclear Backscattering spectrometry 181

Annexe B : Le Logiciel SDPA 183

Annexe C : Paramètre d'ajustement des profils après recuit 189

Annexe D : Quantification des mécanismes de migration en suivant l'évolution d'un profil de concentration gaussien 191

Annexe E : Description du modèle de la pointe thermique 195

Bibliographie 197

Liste des figures 209

Liste des tableaux 217

Introduction

En France, l'énergie électrique est en grande partie, près de 80 %, produite grâce au fonctionnement de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée composés de trois paliers techniques : 900 MWe (34 tranches), 1300 MWe (20 tranches) et 1450 MWe (4 tranches). AREVA est en charge de la conception et de la construction de réacteurs comme l'EPR, mais a également pour mission la fabrication du combustible, la maintenance et la modernisation du parc existant. Par ailleurs, AREVA développe des codes de performances thermomécaniques des crayons de combustible permettant la validation des gestions appliquées dans les différents réacteurs. Les prédictions des codes de performance sont basées sur des modèles semi-empiriques et requièrent donc des validations expérimentales pour affiner ces modèles et comprendre les mécanismes mis en jeu.

L'un des enjeux majeurs pour la compétitivité économique de l'industrie du nucléaire est l'augmentation du taux de combustion, c'est-à-dire de la fraction de combustible consommée pour produire de l'énergie. L'un des verrous scientifiques limitant l'utilisation du combustible est la compréhension et la modélisation du relâchement des gaz de fission, xénon majoritairement et krypton. En effet, ces produits de fission sont relâchés dans le jeu pastille-gaine au cours de l'irradiation en réacteurs provoquant l'augmentation de la pression interne de la gaine. En fonction du taux de combustion, deux régimes ont été identifiés : (i) *un relâchement négligeable* au début de vie du combustible; (ii) *un relâchement accéléré* à partir d'un taux de combustion seuil d'environ 35 $Gwj.tM^{-1}$, conduisant à une détérioration de la conductivité thermique qui accélère le relâchement des gaz de fission. A l'heure actuelle, il n'existe pas de consensus pour expliquer cette accélération et il est donc primordial d'effectuer des expériences permettant d'explorer les mécanismes mis en jeu.

Bien qu'étudiés depuis plus de 50 ans, les mécanismes de migration des produits de fission gazeux ne sont toujours pas entièrement appréhendés. La majorité des études sur le comportement du xénon dans le combustible utilise une approche indirecte pour quantifier sa mobilité, basée sur les mesures de la quantité de gaz relâché. Cette approche suppose que la migration atomique est le seul mécanisme susceptible d'entraîner une migration du xénon. Cependant, de nombreuses études ont montré que la migration du xénon pouvait être influencée par des évolutions microstructurales induites par de hautes températures ou par l'irradiation.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence de manière directe les différents mécanismes gouvernant le comportement thermique et sous irradiation du xénon dans UO_2. Pour cela, nous avons implanté du xénon dans des échantillons d'UO_2 fournis par AREVA. Puis, nous avons cherché à faire évoluer le profil de concentration initial sous l'effet de la température, ou sous l'effet de l'irradiation avec des ions de haute énergie entraînant une excitation électronique intense, ou de faible énergie créant des dégâts balistiques.

Ce manuscrit sera divisé en 5 parties distinctes :

- Dans une première partie nous décrirons le contexte dans lequel s'inscrit ce travail en montrant différents aspects sociétaux et techniques de l'utilisation du nucléaire pour la production d'électricité.
- Dans une seconde partie bibliographique, nous résumerons quelques caractéristiques de UO_2 susceptibles d'influencer la mobilité du xénon. Nous présenterons ensuite la méthodologie suivie dans la majorité des études pour quantifier la mobilité du xénon et les différents paramètres pouvant influencer la migration. Nous finirons par décrire l'influence des bulles de xénon sur sa migration.
- Dans une troisième partie, nous chercherons à caractériser le matériau de notre étude. Ce chapitre sera aussi l'occasion de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse, tout particulièrement la méthodologie développée pour déterminer les profils de xénon implanté.
- Les quatrième et cinquième parties de ce manuscrit présenteront respectivement les résultats obtenus lors de l'étude thermique et de l'étude sous irradiation concernant l'évolution des profils de xénon ainsi que la caractérisation microstructurale de la matrice UO_2.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord brièvement l'évolution de la consommation énergétique mondiale au cours des 40 dernières années et l'évolution de l'électricité dans la part de l'énergie totale consommée. Nous exposerons ensuite la particularité de la production d'électricité en France, Pays qui a choisi de fortement développer la technologie électronucléaire. Nous décrirons ensuite le fonctionnement d'une centrale nucléaire en nous focalisant sur son cœur. Nous présenterons enfin l'impact des produits de fission gazeux sur l'utilisation du combustible.

Plan du chapitre

I. L'utilisation du nucléaire pour la production d'électricité _____ 18

I.1. Les besoins énergétiques mondiaux _____ 18

I.2. La production d'énergie électrique dans le monde _____ 19

I.3. L'énergie nucléaire dans le monde _____ 20

I.4. Le nucléaire en France _____ 22

I.5. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée _____ 23

II. Dans le cœur du réacteur _____ 27

II.1. La fission _____ 27

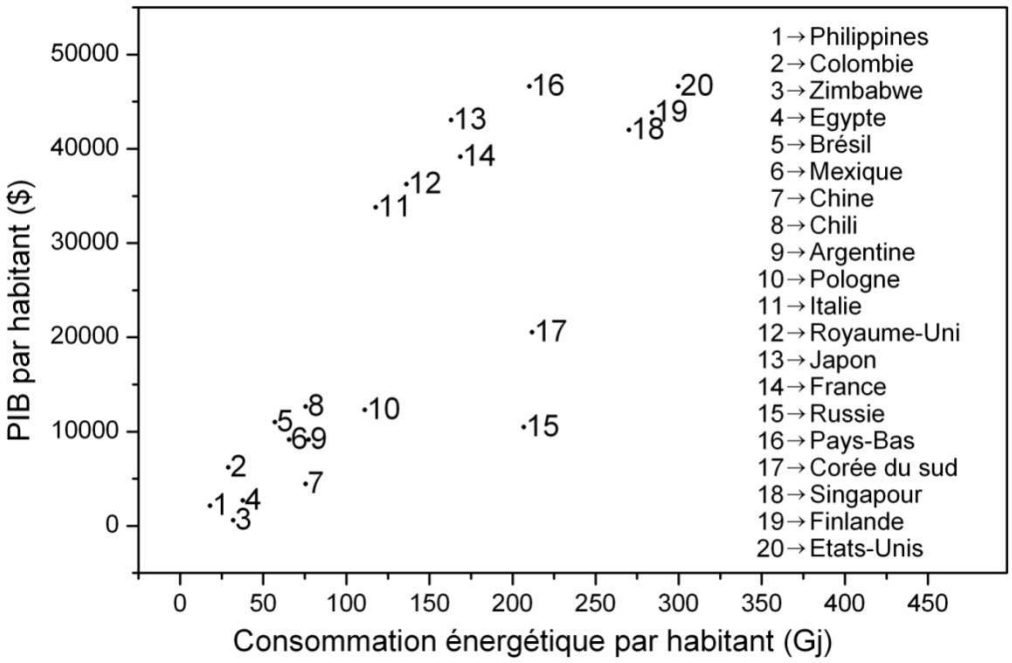
II.2. La spécificité des produits de fission gazeux _____ 32

III. Problématique de la thèse _____ 34

I. L'utilisation du nucléaire pour la production d'électricité

I.1. Les besoins énergétiques mondiaux

Notre société contemporaine est de plus en plus dépendante de l'énergie. La quantité d'énergie mondialement consommée augmente continuellement en raison, d'une part, de la croissance démographique et, d'autre part, de la croissance économique. La Figure 1-1 présente la relation entre le PIB par habitant et l'énergie consommée par habitant. On peut observer une nette corrélation entre les deux grandeurs. Plus un pays est riche, plus ses habitants consomment d'énergie. Le développement économique entraîne donc de manière quasi mécanique une augmentation de la quantité d'énergie consommée.



Données 2010, issues de la Banque Mondiale (http://donnees.banquemondiale.org/indicateur/)

Figure 1-1: PIB/habitant en fonction de l'énergie consommée par habitant pour 20 pays

Pour satisfaire les besoins croissants d'énergie, on utilise deux catégories de produits énergétiques, c'est-à-dire de produits susceptibles de libérer de l'énergie. On distinguera les produits énergétiques dits primaires, directement disponibles dans la nature (par exemple le pétrole brut, le charbon, le bois, la fission nucléaire) et les produits dits secondaires, qui sont issus de la transformation de produits énergétiques primaires ou d'autres produits énergétiques secondaires. L'électricité est un produit énergétique secondaire.

Afin de comparer les quantités globales d'énergies consommées (ou produites) à partir de différentes sources à une échelle macroéconomique, on utilise couramment la tonne équivalent pétrole (tep) qui correspond à $41{,}9 \times 10^9$J.

La Figure 1-2 permet de comparer la consommation énergétique mondiale et la part des différents produits énergétiques dans la consommation totale d'énergie en 1973, année du choc pétrolier ayant entraîné une prise de conscience des dépendances énergétiques des pays occidentaux, et en 2009 [IEA 2011]. Sur cette période, on peut observer un quasi doublement (+78%) de l'énergie totale consommée ainsi qu'une augmentation très importante (+84%) de la part de l'électricité dans l'énergie totale consommée.

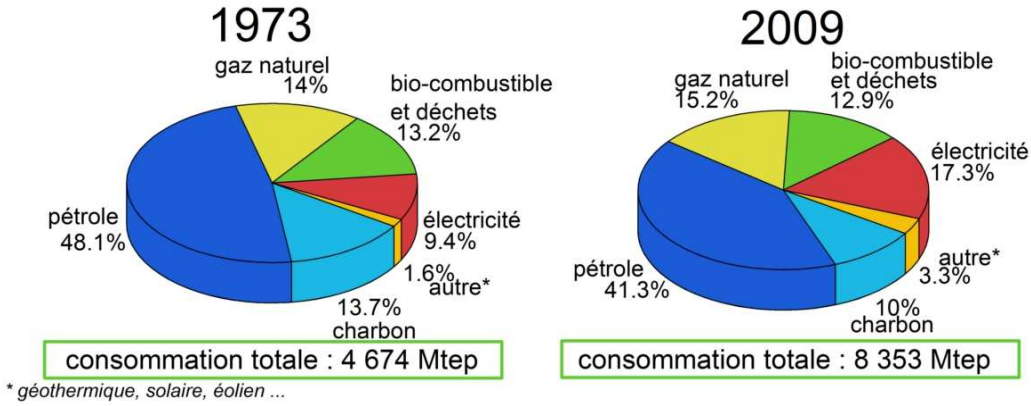


Figure 1-2: Répartition des origines de la consommation mondiale d'énergie en 1973 et 2009 [IEA 2011]

I.2. La production d'énergie électrique dans le monde

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'électricité représente, en 2009, 17 % de l'énergie totale consommée dans le monde. Elle peut être produite soit à partir de centrales thermiques alimentées par du combustible fossile (gaz, pétrole ou charbon), soit à partir de centrales nucléaires, soit enfin, à l'aide d'énergies renouvelables, telles que les énergies hydraulique, éolienne ou solaire.
La proportion de chacune de ces sources et la puissance totale générée en 1973 et 2009 sont représentées sur la Figure 1-3 [IEA 2011].

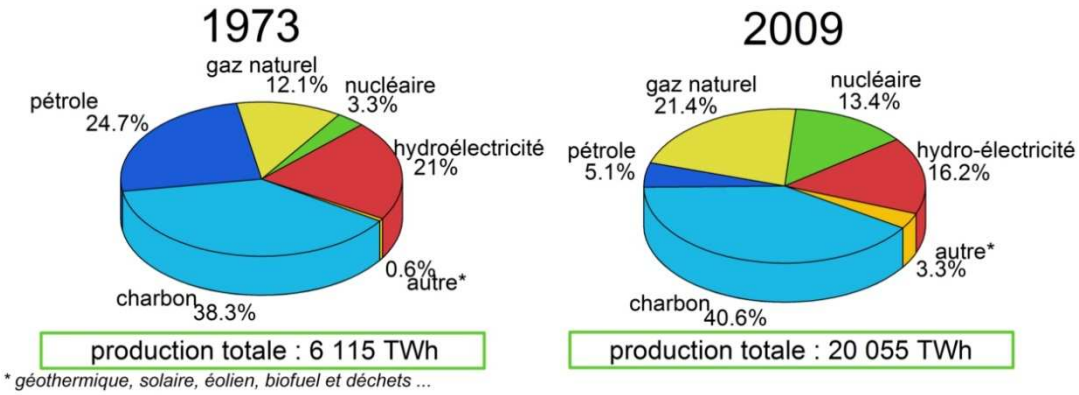


Figure 1-3: Répartition de la production électrique mondiale en 1973 et 2009 [IEA 2011]

Sur cette figure, on peut tout d'abord noter une augmentation de +230% de la quantité d'électricité produite entre 1973 et 2009. La plus grande part de l'électricité reste produite par les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel). On peut également observer une diminution de la part relative de l'hydraulique, malgré une augmentation de +150% de la quantité d'électricité produite par ce biais. En outre, on constate une augmentation forte de la part des énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermique, biofioul et déchets). Enfin, on observe une augmentation très importante de la part d'électricité produite à partir de centrales nucléaires qui passe de 3,3% en 1973 à 13,4% en 2009.
Depuis le sommet de la Terre à Rio de Janeiro au Brésil en 1992, on assiste à une prise de conscience collective de l'impact de l'activité humaine, incluant la production d'énergie, sur l'environnement. Par exemple, la majorité de la communauté scientifique considère désormais que les gaz à effet de serre sont à l'origine du réchauffement climatique observé. Une part de ces gaz est émise lors de la combustion d'énergies fossiles, notamment pour la production d'énergie. En illustration, la Figure 1-4 présente l'origine des

émissions de CO_2 en fonction de différents secteurs d'activité [AKOREDE 2012]. On retiendra qu'environ 40% du CO_2 émis est imputable à la production d'énergie.

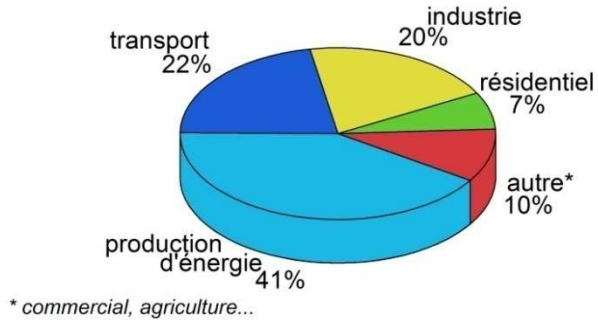


Figure 1-4: Emission de CO_2 par secteur d'activité en 2008 [AKOREDE 2012]

Dans l'optique de minimiser le réchauffement climatique, il est donc nécessaire de produire l'énergie, notamment électrique, à partir de centrales faiblement émettrices de gaz à effet de serre. Les différentes quantités de gaz à effet de serre émises pour produire un kWh électrique en fonction des sources d'énergie primaire sont présentées sur la Figure 1-5 [WEISSER 2007]. On peut noter que l'unité utilisée pour mesurer la quantité de gaz émis est le gCO_2-équivalent, ce qui permet la comparaison de l'impact des différentes sources d'énergies primaires sur le réchauffement climatique en prenant en compte tous les types de gaz émis (CO_2, CH_4, N_2O, CHF_3…). On peut clairement observer que le nucléaire ne génère quasiment pas de gaz à effet de serre.

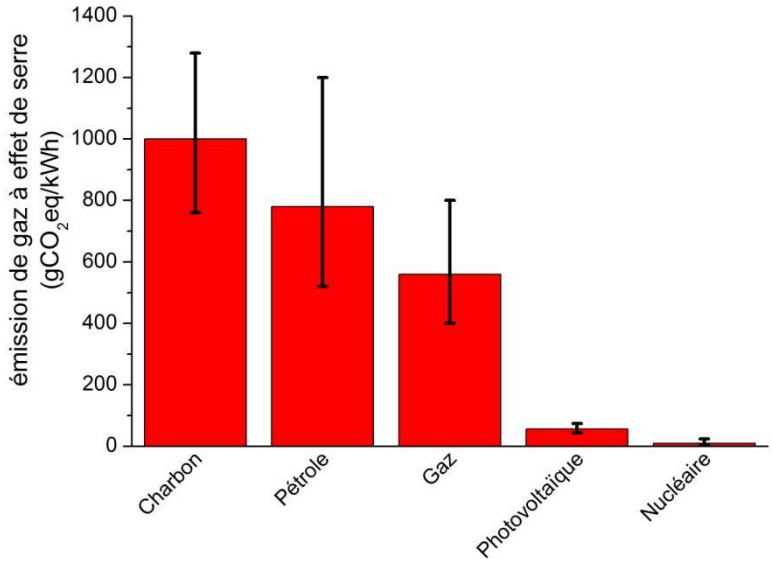


Figure 1-5 : Quantité de CO_2 équivalent émise par kWh produit en fonction de la source d'énergie primaire [WEISSER 2007]. Les incertitudes sont reliées aux variations suivant différentes études réalisées.

I.3. L'énergie nucléaire dans le monde

L'utilisation de l'énergie nucléaire, tout d'abord appliquée au domaine militaire dans les années 40, s'est élargie à la sphère civile pour la production d'électricité à partir des années 50. De nos jours, comme le montre la Figure 1-6 [AIEA], la majorité des centrales nucléaires sont exploitées par une minorité de pays.

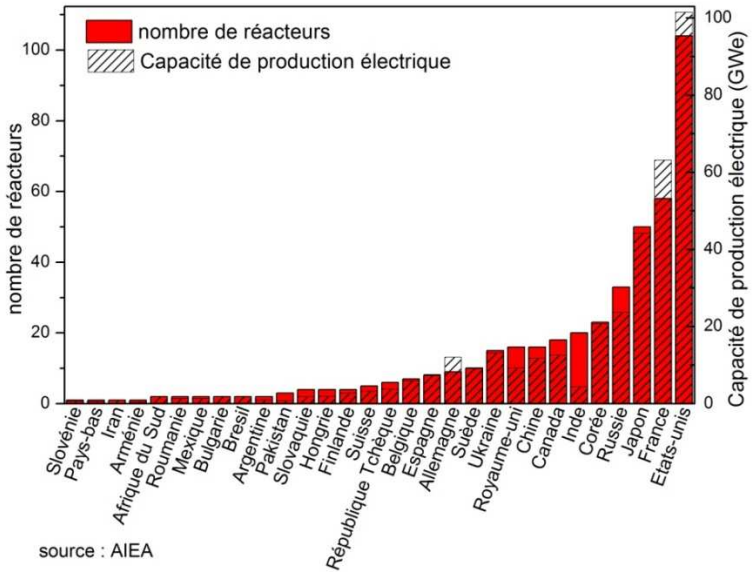


Figure 1-6: Nombre de centrales nucléaires et capacité de production électrique des pays nucléarisés en 2011 [AIEA]

Cet état de fait s'explique par les investissements initiaux élevés nécessaires à la construction des centrales nucléaires et par la nécessité de mise en place des structures publiques nationales dédiées à la gestion et au contrôle des centrales et des combustibles nucléaires (ASN[1], ANDRA[2], NRC[3], NISA[4]…). De plus, la filière nucléaire ne peut pas être soumise au régime d'assurance classique et un système spécifique, dans lequel l'état se porte partiellement garant en cas d'accident, doit être mis en place [COMPTE 2012].

Les prévisions de l'IEA[5] concernant le développement de la filière nucléaire prévoient deux scenarii différents présentés sur la Figure 1-7 [IEA 2011-2] :

- Le premier, *New Policies Scenario*, dans lequel le nucléaire profite d'investissements massifs en tant que moyen de production d'électricité faiblement émetteur de CO_2 avec des réserves importantes de combustible (80 années au rythme de consommation actuelle en considérant une légère augmentation du prix de l'uranium [WORLD-NUCLEAR 2011]). Dans ce cas là, la production d'électricité d'origine nucléaire augmenterait de plus de 200GW au cours de la période 2010-2035, principalement porté par les pays non OECD[6].

- Le second scenario, *Low Nuclear Case*, prévoit que peu d'investissements seront faits dans les pays de l'OCDE et qu'une croissance modérée aura lieu dans les pays hors-OECD. Suivant ce scénario, il y aurait dans un premier temps une légère augmentation de la quantité d'électricité produite jusqu'en 2020. Dans un second temps, on observe une diminution de l'électricité produite jusqu'en 2035, liée au non renouvellement des centrales dans les pays OECD.

En 2011, la catastrophe nucléaire de Fukushima a démontré la nécessité de renforcer la sécurité des centrales nucléaires existantes, particulièrement les plus anciennes, et d'augmenter le niveau de sûreté requis pour des nouvelles centrales à construire. Cet événement aura certainement un poids déterminant sur le développement de la filiale du nucléaire dans le monde [IEA 2011- 3].

[1] Autorité de Sûreté Nucléaire
[2] Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
[3] Nuclear Regulatory Comission (*Etats-Unis*)
[4] 原子力安全・保安院 – Nuclear and Industrial Safety Agency (*Japon*)
[5] International Energy Agency
[6] Organisation for Economic Co-operation and Developement – 34 pays membres dont Etats-Unis, France, Japon, Corée, Canada, Royaume-Uni…

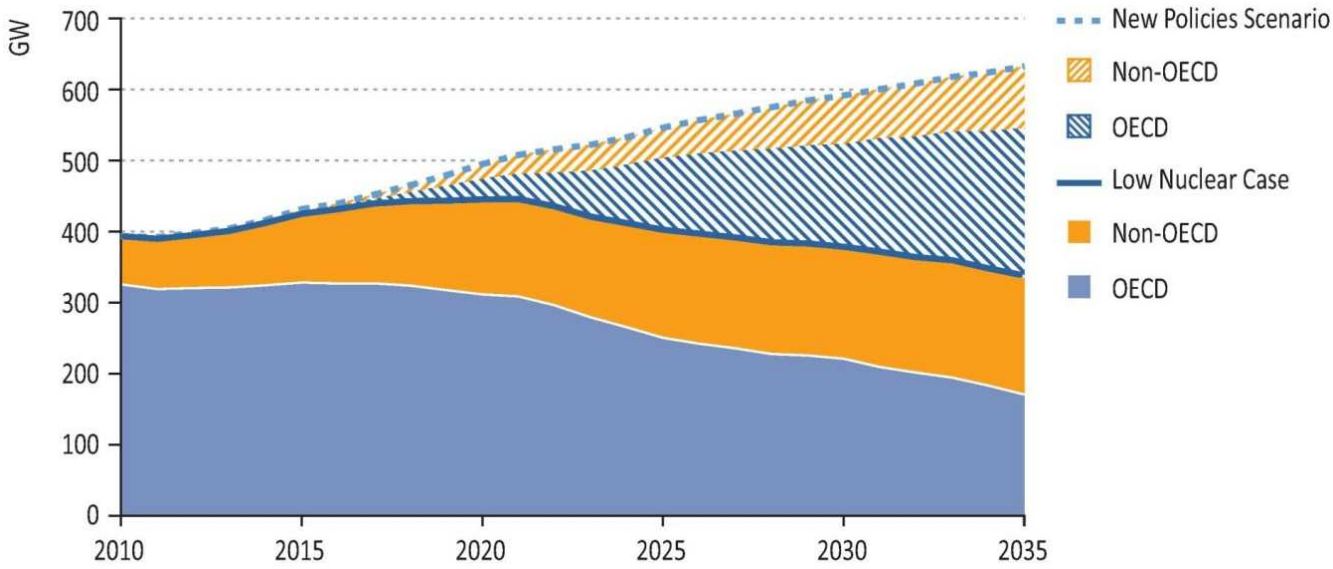


Figure 1-7: Production électrique d'origine nucléaire dans le monde en GW suivant deux scenarii d'évolution, le New Policies Scenario et le Low Nuclear Case [IEA 2011-2]

Parmi les différents pays nucléarisés, la France a suivi un développement unique de sa filière électronucléaire depuis les années 70, que nous détaillerons dans la prochaine partie.

I.4. Le nucléaire en France

Dans les années 1970, afin d'assurer l'indépendance énergétique vis-à-vis des pays producteurs de pétrole, la France a choisi de développer fortement l'énergie nucléaire. Dans un premier temps, la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) a été développée afin d'éviter d'avoir recours à l'enrichissement de l'uranium. Après l'arrêt du développement de cette filière dans les années 70, l'état français a choisi la filière Réacteur à Eau Pressurisée (REP, réacteur de seconde génération) pour le développement du parc nucléaire français. Cette réorientation politique est clairement visible sur la Figure 1-8 [GOUV 2012] où l'on peut observer une augmentation continue de la production d'électricité d'origine nucléaire jusque dans les années 2000. En conséquence, l'énergie électrique produite à partir d'énergie thermonucléaire représentait en 2010 près de 75 % de la production totale d'électricité. Le parc électronucléaire français, permettant de produire cette électricité, est constitué de 58 réacteurs répartis sur 19 sites. L'intégralité de ce parc est formée par des réacteurs de type REP.

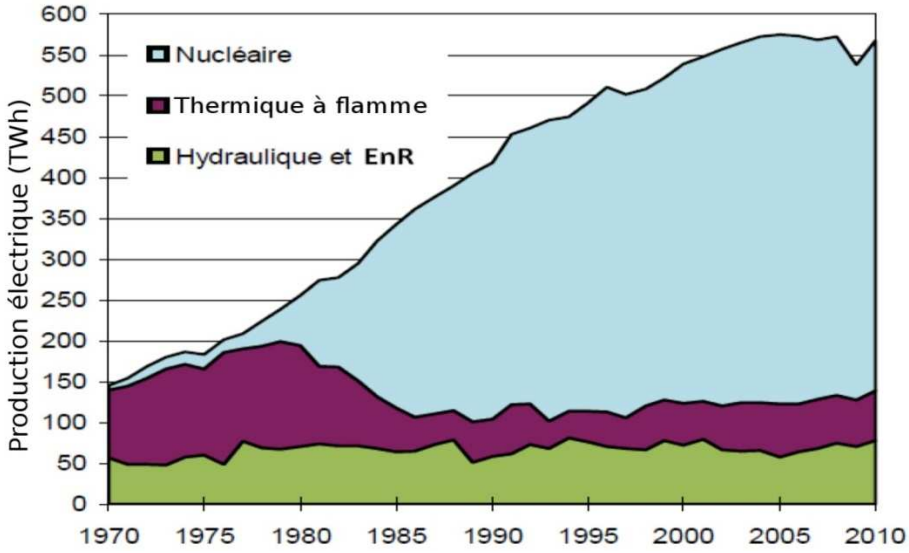


Figure 1-8 : Production totale d'électricité en France depuis 1970 [GOUV 2012]

Cette filière se caractérise par l'utilisation d'eau pressurisée comme fluide caloporteur jouant aussi le rôle de modérateur. Le combustible utilisé est du dioxyde d'uranium enrichi jusqu'à 5% en ^{235}U ou un oxyde mixte uranium/plutonium (MOX). Le développement du parc français de REP a eu lieu en trois phases [E-DEN 2005] :

- De 1977 à 1987 : des paliers appelés CP0, CP1 et CP2 susceptibles de produire 900 MWe ont été construits.
- De 1984 à 1992 : les paliers appelés P4 et P4', susceptibles de produire 1300 MWe, leur ont succédé.

- Les paliers de type N4 susceptibles de produire 1450 MWe ont été reliés au réseau entre 1996 et 1999.

Un nouveau réacteur européen de troisième génération de type EPR ^{TM}, développé conjointement par AREVA NP et SIEMENS, est actuellement en cours de construction sur le site de Flamanville. Il est basé sur la même technologie que les REP mais permet, entre autre, une augmentation de la puissance électrique produite (1630 MWe), un allongement de la durée de vie de la centrale (60 ans), et de nombreuses améliorations concernant la sûreté [NAUDET 2008]

Après avoir montré l'importance de l'énergie électrique d'origine nucléaire au niveau national, intéressons nous maintenant à l'aspect technique de production d'électricité dans les REP.

I.5. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée

Dans cette partie, nous allons décrire le fonctionnement d'un réacteur nucléaire de type REP. Nous décrirons tout d'abord brièvement son architecture, puis nous nous focaliserons sur le cœur du réacteur.

i. Production de l'électricité dans un REP

Comme le montre la Figure 1-9, un REP peut être décomposé en trois parties ayant chacune un rôle bien distinct :

- Le circuit primaire dans lequel l'énergie thermique est produite à partir de la fission nucléaire. Les dernier REP construit en France (palier N4) produisent une puissance maximale est de

4250 $MW_{thermique}$ Pour les réacteurs EPR™, la puissance thermique générée dans le cœur est de 4500 $MW_{thermique}$.

- Le circuit secondaire qui récupère l'énergie du circuit primaire. Ce circuit contient de l'eau faiblement pressurisée qui va se vaporiser dans un générateur de vapeur captant l'énergie du circuit primaire. La vapeur ainsi formée va entraîner des turbines qui permettront la production de l'électricité. Les paliers N4 fournissent une puissance électrique de 1450 MWe correspondant à un rendement de conversion de l'énergie thermique en énergie électrique de 34 %. Pour les réacteurs EPR™, la puissance électrique fournie est de 1630 MWe, ce qui permet de calculer un rendement de 36%. Ce rendement peut être expliqué par les conditions de température de la vapeur dans le circuit secondaire (~ 300°C) impliquées dans le cycle thermodynamique permettant la génération de l'énergie électrique.

- Le circuit de refroidissement qui permet la condensation de l'eau du circuit secondaire et l'évacuation de la puissance résiduelle.

Il est important de préciser que les circuits primaire et secondaire fonctionnent en mode fermé, c'est à dire qu'ils n'échangent pas de matière avec l'environnement ou les autres circuits.

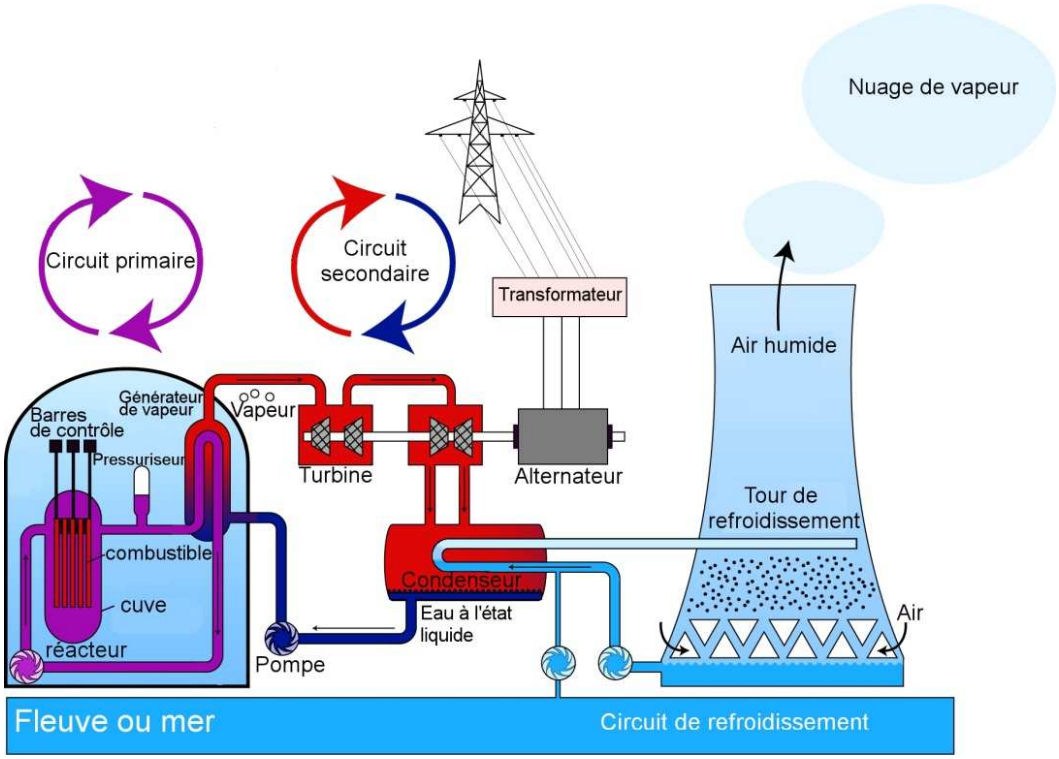


Figure 1-9 : Fonctionnement d'une centrale de type REP [WIKIPEDIA]

Le circuit primaire peut lui-même être décomposé en quatre parties traversées par le fluide « caloporteur ». Dans les REP, l'eau légère, servant de modérateur, est aussi utilisée comme caloporteur. Le caloporteur circule entre les quatre éléments avec une pression de 155 bar et joue un rôle de vecteur d'énergie thermique. Les quatre constituants de ce circuit sont :

- La cuve dans laquelle le fluide caloporteur est chauffé au contact des assemblages de combustible. Les températures d'entrée et de sortie du caloporteur dans la cuve pour un réacteur EPR™ sont respectivement de 296 °C et de 330°C [EDF].

- Le pressuriseur qui permet de maintenir la pression du fluide caloporteur à 155 bar. Cette pression permet d'éviter la vaporisation du fluide caloporteur [MASSOUD 2009].

- Les pompes primaire qui permettent de maintenir la circulation du fluide caloporteur à un débit de $18m^3/s$ (pour les paliers CP de 900 MW).

- Le générateur de vapeur qui permet de récupérer l'énergie thermique du caloporteur et de la transférer au circuit secondaire.

L'intégralité du circuit primaire est contenue dans une enceinte de béton de 1 mètre d'épaisseur pour les REP 900MWe, ou d'une double enceinte pour les REP de type P4 de 1300MWe, N4 de 1450MWe, et les EPR™. Décrivons maintenant les éléments permettant l'échauffement de l'eau du circuit primaire : les assemblages de combustible.

ii. Les assemblages et les crayons

La Figure 1-10-a [AREVA] présente un assemblage de combustible typique des réacteurs REP. Il est constitué de crayons contenant le combustible. Les crayons sont composés de tubes de 4 mètres de long, appelés gaines et constitués d'alliage de zirconium comme le Zircaloy-4 ou plus récemment le M5™ développé par AREVA qui améliore les propriétés de résistance à la corrosion. Les gaines constituent la première barrière de confinement du combustible.

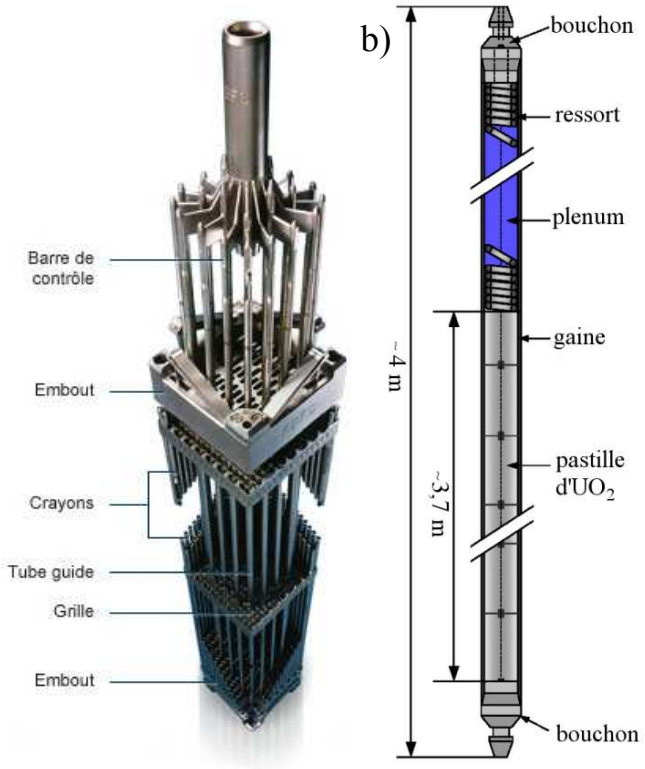
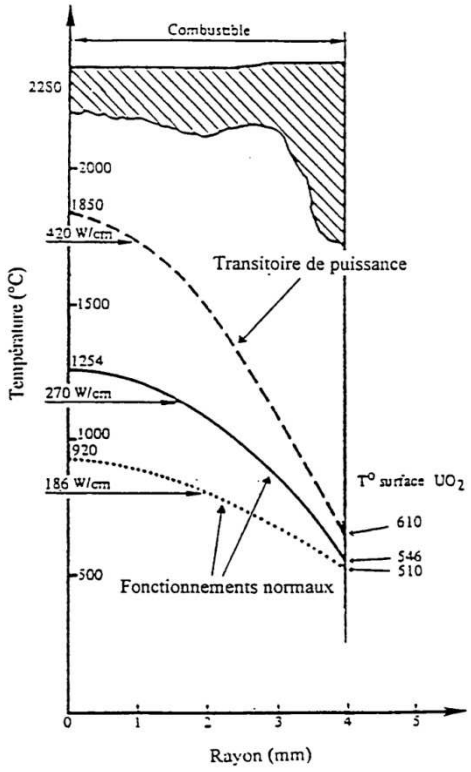


Figure 1-10 : (a) Assemblage de combustible utilisé dans les REP [AREVA] ; (b) Schéma d'un crayon contenant les pastilles de combustible [BLAIR 2008]

Ces gaines contiennent le combustible sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 14 mm de hauteur. Dans ces pastilles, la fission entraîne une augmentation de la température permettant l'échauffement du caloporteur. Lors du fonctionnement du réacteur, un gradient de température est présent dans les pastilles et dépend de la puissance linéique du crayon (puissance libérée par unité de longueur du crayon).



On peut observer sur la Figure 1-11 [ZACHARIE 1997] que la température de la pastille varie fortement en fonction de la distance radiale par rapport au centre de la pastille. Au centre de la pastille, la température varie en conditions normales entre 900°C et 1300°C et peut atteindre plus de 1800°C lors d'un transitoire de puissance. Au bord de la pastille, la température varie entre 500°C et 600°C.

Afin d'optimiser l'échange thermique entre la pastille et la gaine, le crayon contient de l'hélium sur-pressurisé jusqu'à 25 bar. L'ensemble des assemblages contenus dans le cœur subit des conditions différentes (flux neutronique, température). Les conditions auxquelles sont soumis les assemblages dans le cœur du réacteur sont modélisés à l'aide de codes de calcul prédictifs, qui permettent la mise en place de différentes gestions du combustible dans le cœur des REP.

Figure 1-11 : Profils de température régnant à l'intérieur d'une pastille de combustible représentés pour différentes puissances linéiques du crayon combustible [ZACHARIE 1997]

iii. Les différents types de gestions dans les centrales nucléaires

La législation réglemente l'utilisation du combustible nucléaire. Chaque centrale peut avoir une gestion différente du combustible. Cette différence se traduit principalement au niveau de trois paramètres :

- Le taux d'épuisement, ou taux de combustion (« burn-up » en anglais) qui correspond à la quantité d'énergie produite pour une tonne de métal. Il est donc relié au nombre de fissions ayant eu lieu dans le combustible. Il s'agit d'un paramètre très important, limitant l'utilisation du combustible. L'unité fréquemment utilisée pour caractériser cette grandeur est le GWj. tM^{-1} correspondant au nombre de GWj produit par tonne d'atomes métalliques dans le combustible (uranium ou plutonium).

- Le nombre de cycles du combustible dans le réacteur. Un cycle correspond à un temps pendant lequel le réacteur n'est pas arrêté. De manière générale, le combustible subit au cours de sa vie 3 ou 4 cycles.

- La durée totale d'irradiation qui dépend du nombre de cycles et de la durée de chaque cycle.

- Le type de combustible utilisé. Les centrales françaises peuvent utiliser trois types de combustible : de l'UOX (uranium enrichi entre 3 et 5 % en ^{235}U), du MOX (mélange d'oxyde

d'uranium et de plutonium) ou de l'URE (combustible utilisant de l'uranium issu du retraitement puis ré-enrichi en ^{235}U).

Afin d'augmenter la rentabilité économique des centrales et de minimiser le volume de déchets, les exploitants de centrales nucléaires cherchent à extraire le maximum d'énergie du combustible nucléaire, donc à augmenter le taux d'épuisement. Le Tableau 1-1 présente différents types de gestions utilisées dans les centrales françaises [E-DEN 2008].

Puissance du réacteur	Nombre d'assembla-ges	Combustible Utilisé	Nombre de cycles	Longueur des cycles	Taux d'épuisement moyen	Nom de la gestion
900MWe	157	UOX 3,7% MOX 8,6%	4	12 mois	48 GWj.tM^{-1}	Parité MOX
900MWe	157	URE ou UOX 3,7%	4	12 mois	48 GWj.tM^{-1}	GARANCE
1300MWe	193	UOX 4,5%	3~4	18 mois	60-70 GWj.tM^{-1}	GALICE
1450 MWe	193	UOX	3	18 mois	47 GWj.tM^{-1}	ALCADE

Tableau 1-1: Quelques gestions du combustible utilisées dans les centrales françaises [E-DEN 2008]

Après avoir présenté brièvement le fonctionnement d'un REP, concentrons-nous maintenant sur la production d'énergie dans le combustible au travers de deux aspects. Dans un premier temps nous présenterons divers aspects de la fission, puis nous nous focaliserons sur l'impact des produits de fission gazeux sur l'utilisation du combustible.

II. Dans le cœur du réacteur

Dans cette partie, nous présenterons plus en détail la fission nucléaire induite par des neutrons thermiques puis nous nous concentrerons sur les produits de fission gazeux et leurs impacts sur le combustible.

II.1. La fission

II.1.a. Les différents isotopes fissiles

Dans le combustible UO_2 enrichi, les neutrons thermiques peuvent entraîner la fission d'un seul isotope fissile, ^{235}U. Progressivement, un autre noyau fissile est produit par capture neutronique : le ^{239}Pu. Ces noyaux vont fissionner suite à l'absorption de neutrons thermiques, se scindant alors en deux noyaux excités et instables appelés produits de fission. Cette réaction peut être décrite grâce à l'équation suivante :

$$\begin{matrix} ^{235}U \\ ou\ ^{239}Pu \end{matrix} + {}^{1}_{0}n \rightarrow PF_1^* + PF_2^* + \bar{\nu}\ {}^{1}_{0}n \qquad \textit{1-1}$$

Où PF_1^* et PF_2^* sont des produits de fission émis sous forme excitée, $\bar{\nu}$ est le nombre de neutrons moyen émis par fission, respectivement de 2,46 et 2,88 neutrons/fission pour ^{235}U et ^{239}Pu [BEATEN 2006].
Analysons maintenant quelles sont les conditions permettant d'optimiser la fission afin de maintenir un taux de fission constant dans le réacteur.

II.1.b. Section efficace de fission

Comme le montre la Figure 1-12, la probabilité qu'un noyau d'uranium ou de plutonium fissionne suite à l'interaction avec un neutron (section efficace de fission) dépend de deux paramètres :

- l'isotope considéré. Ceci se traduit par deux comportements très différents au niveau de la section efficace de fission des noyaux ^{238}U et ^{235}U
- l'énergie du neutron. La probabilité de fission de ^{235}U et ^{239}Pu diminue lorsque l'énergie des neutrons augmente.

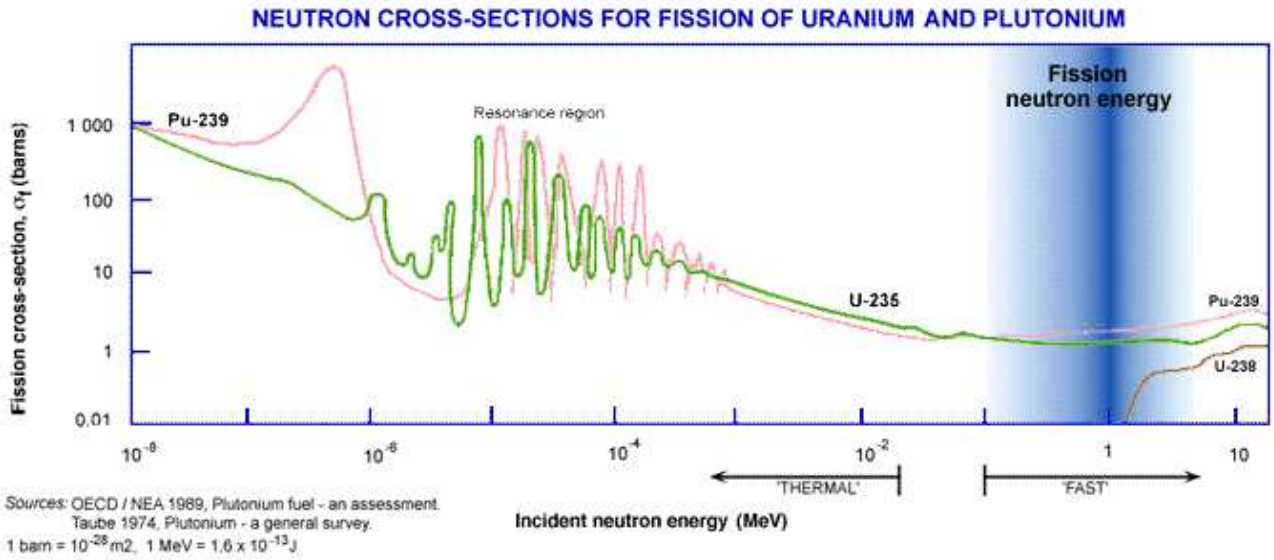


Figure 1-12 : Sections efficaces de fission induites par des neutrons sur ^{235}U, ^{238}U et ^{239}Pu [WORD-NUCLEAR]

Cette figure montre que la probabilité de fission induite de ^{238}U par des neutrons dont l'énergie est inférieure à un MeV est négligeable. Les noyaux ^{235}U et ^{239}Pu produisent donc la majorité de l'énergie dans un réacteur à neutrons thermiques (93 % de l'énergie totale produite).

II.1.c. L'énergie libérée

Lors de la fission, l'excédent énergétique du noyau ayant fissionné (noyau père) est libéré en deux étapes.
Dans un premiers temps, 90% de l'énergie totale est libérée de façon quasiment instantanée sous deux formes distinctes. On peut différencier deux types d'énergie :

- L'énergie cinétique transmise aux produits de fission et aux neutrons. 170 MeV sont transmis aux produits de fissions et 4,7 MeV aux neutrons. Chaque neutron emporte donc une énergie d'environ 2 MeV.
- L'énergie émise sous forme de rayonnements gamma, dits gammas prompts, issus de la désexcitation des produits de fission.

Le Tableau 1-2 [METIVIER 2006] présente la répartition de l'énergie instantanément libérée.

Particule emportant l'énergie	Energie (MeV)	Transformé en chaleur	Type d'énergie
Produits de fission	169,1	oui	cinétique
Neutrons	4,7	oui	cinétique
γ	6,9	oui	rayonné
Total	**180,7**	**100%**	

Tableau 1-2 : Energie directement produite par la fission de (^{235}U+n) [METIVIER 2006]

Dans un second temps, les produits de fission, excédentaires en neutrons, vont subir de multiples désintégrations de type β^- ou émettre spontanément des neutrons appelés neutrons retardés. Ils représentent 0,65% des neutrons émis lors d'une fission et peuvent être produits jusqu'à 10 secondes après la fission [BONCHE 2002]. Ce sont ces neutrons qui permettent le contrôle du réacteur.
L'énergie libérée lors de cette cascade de désintégrations, dite retardée, est présentée dans le Tableau 1-3 [METIVIER 2006]. Chaque désintégration β^- s'accompagnera d'émissions d'antineutrinos. A cause de la très faible probabilité d'interaction entre les antineutrinos et la matière, l'énergie emportée par les antineutrinos ne sera pas transformée en chaleur et donc perdue.

Particule emportant l'énergie	Energie (MeV)	Transformation en chaleur	Type d'énergie
β	6,5	oui	cinétique
γ	6,3	oui	rayonnée
Antineutrinos	8,7	non	cinétique
Total	**21,5**	**partiellement**	

Tableau 1-3 : Energies retardées issues de la fission de (^{235}U+n) [METIVIER 2006]

Il apparaît donc que la plus grande partie de l'énergie est cédée aux produits de fission. Cette énergie cinétique sera dégradée en énergie thermique suite à l'interaction entre les produits de fission et le combustible. Lors de ces réactions, les produits de fission perdront peu à peu leur énergie et finiront par être immobilisés dans la matrice.

Intéressons nous maintenant à la répartition de l'énergie cinétique entre les deux produits de fission.

II.1.d. Les produits de fission

i. Energie des produits de fission

Les produits de fission emportent la majorité de l'énergie libérée par la fission sous forme d'énergie cinétique. Cette énergie n'est cependant pas distribuée de manière équitable entre les deux produits de fission. La Figure 1-13 [FOWLER 1947] présente la répartition de l'énergie des produits de fission. On peut observer la présence de deux pics correspondant aux énergies de 61 et 93 MeV. Cette répartition en énergie est induite par une différence de masse des produits de fission que nous analyserons dans le paragraphe suivant.

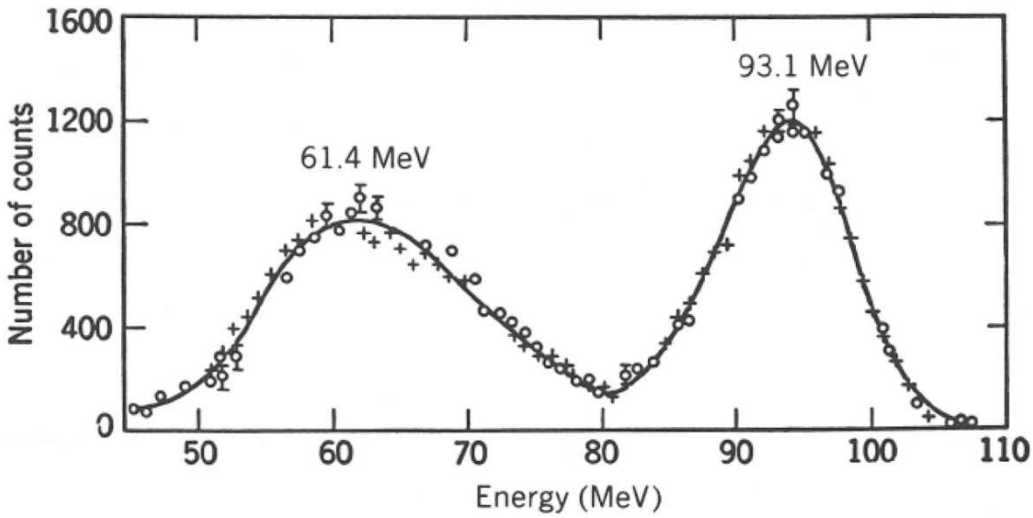


Figure 1-13 : Mesures (+ et ○) et ajustement (—) de l'énergie cinétique des produits de fission issus de la fission de ^{235}U induite par des neutrons thermiques [FOWLER 1947]

ii. Rendement de fission

Les nucléons initialement présents dans le noyau d'uranium ou de plutonium ne sont pas équitablement répartis entre les deux produits de fission. Il se forme un noyau lourd et un noyau léger. La probabilité de formation des produits de fission, appelée rendement de fission, est présentée sur la Figure 1-14 pour ^{235}U et ^{239}Pu [CROUCH-1977].

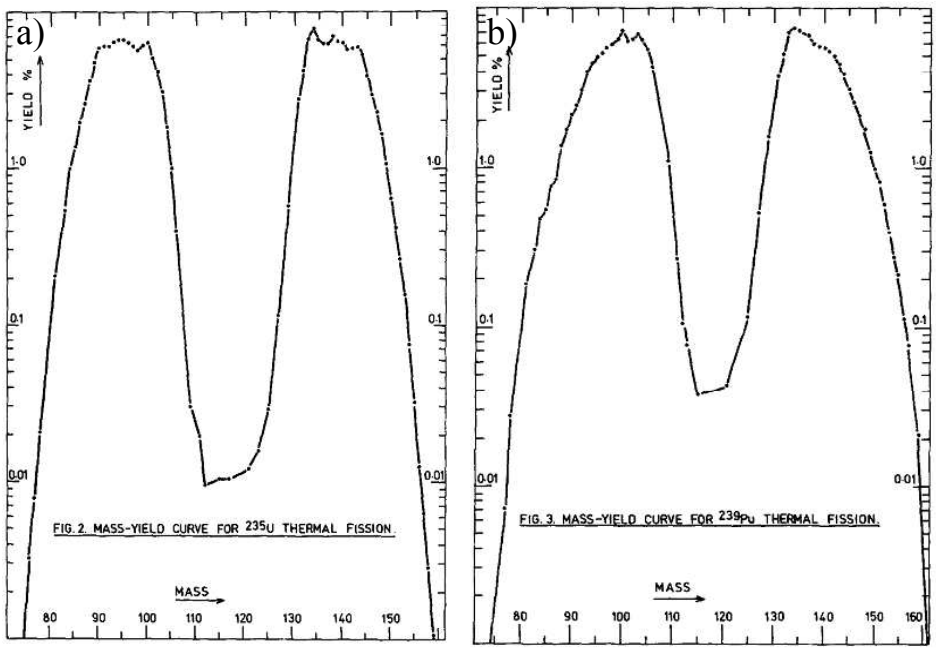


Figure 1-14 : Rendement de fission de (^{235}U+n) (a) et (^{239}Pu+n) (b) induit par des neutrons thermiques [CROUCH 1977]

Sur cette figure, on peut observer deux maximums centrés aux masses 95 et 135 u.m.a pour ^{235}U et 100 et 135 u.m.a pour ^{239}Pu.

iii. Nature des produits de fissions

Les produits de fission créés sont de natures chimiques très différentes les uns des autres. La proportion des différents produits de fission générés dans le combustible UO_2 enrichi à 3,7% en ^{235}U irradié jusqu'à un taux de combustion de 10,5 $GWj.tM^{-1}$ dans un REP est présentée dans le Tableau 1-4 [VALIN 1999]. Ces résultats sont issus de calculs effectués à l'aide du logiciel CATACOMB développé au CEA. Dans ce tableau, ne sont représentés que les éléments chimiques représentant plus de 1 % des produits de fission. On retiendra que les produits de fission majoritaires sont le zirconium, le xénon et le molybdène représentant chacun plus de 10 % des produits de fission.

Elément	**Kr**	**Rb**	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**
Fraction (%)	1,8	1,6	4,6	2,4	14,7	10,6	2,9	7,4	1,3	1,7
Elément	**Te**	**Xe**	**Cs**	**Ba**	**La**	**Ce**	**Pr**	**Nd**	**Sm**	
Fraction (%)	1,2	13,4	7,2	3,6	3,1	8,0	2,6	8,0	1,2	

Tableau 1-4 : fraction des produits de fission (en pourcentage des produits de fission générées) calculée à l'aide du logiciel CATACOMB [VALIN 1999]

Il est possible de catégoriser les produits de fission en quatre groupes distincts présentés sur la Figure 1-15 : les espèces dissoutes dans la matrice, les précipités sous forme d'oxyde, ou sous forme métallique et les volatiles. Ce dernier groupe est constitué de seulement 4 éléments : Br, I ; Kr et Xe.

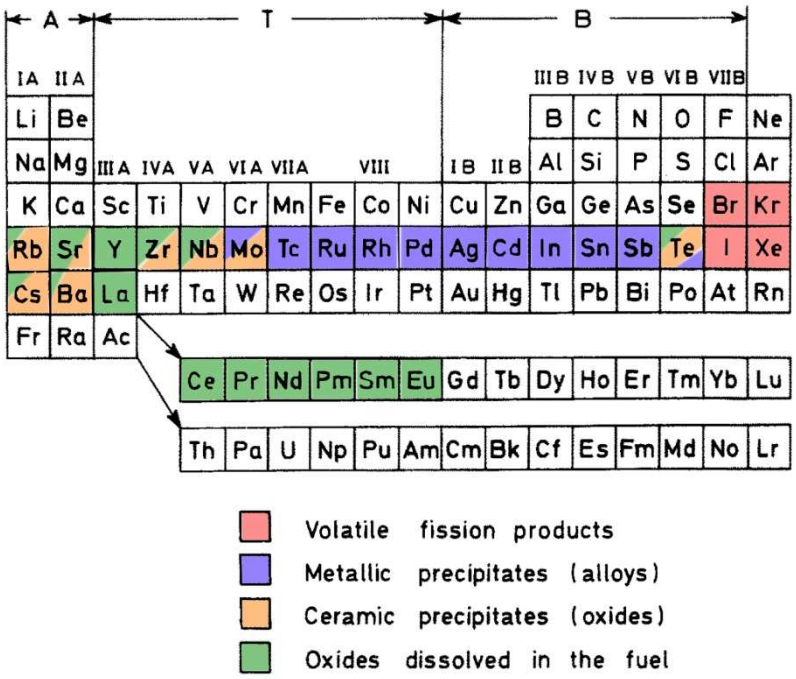


Figure 1-15 : Tableau périodique présentant la nature chimique des différents produits de fission [KLEYKAMP 1985]

Dans ce dernier groupe, on peut distinguer le krypton et le xénon qui sont des gaz nobles, ayant donc une faible réactivité chimique. Dans la prochaine partie, après avoir présenté le rendement de fission de ces éléments, nous montrerons en quoi ils sont un facteur limitant l'utilisation du combustible. Nous décrirons ensuite brièvement comment leur comportement est pris en compte au niveau industriel.

II.2. La spécificité des produits de fission gazeux

II.2.a. Rendement de fission des produits de fission gazeux

Le Tableau 1-5 [BLAIR 2008] présente le rendement de fission cumulé (probabilité d'apparition à chaque fission) des différents isotopes du xénon et du krypton. Le rendement de fission cumulé prend aussi en compte les désintégrations successives des produits de fission instables directement émis lors de la fission. On notera que la majorité des gaz de fission émis sont du xénon.

		Isotopes produits (en % des produits de fissions)				
Kr		^{83}Kr	^{84}Kr	^{85}Kr	^{86}Kr	Total Kr
	^{235}U	0,27	0,50	0,14	0,60	1,52
	^{239}Pu	0,14	0,24	0,07	0,39	0,83
Xe		^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe	Total Xe
	^{235}U	1,44	2,14	3,87	3,18	10,71
	^{239}Pu	1,94	2,63	3,78	3,47	11,81

Tableau 1-5: Rendements de fission cumulés des différents isotopes de krypton et de xénon induits par les fissions de l'^{235}U et du ^{239}Pu [BLAIR 2008].

Les gaz de fissions ainsi produits vont impacter l'utilisation du combustible au cours du fonctionnement du réacteur.

II.2.b. Impact de la présence de produits de fissions gazeux dans le combustible

Après sa création, le gaz généré peut, soit rester dans la pastille, soit être relâché hors du combustible. Dans les deux cas, il s'agit d'un facteur limitant l'utilisation du combustible nucléaire.
En effet, si le gaz reste confiné dans la matrice, il aura tendance à coalescer, entraînant la formation de bulles de gaz dans le combustible.
La Figure 1-16-a présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique du combustible occupée par ces bulles. Ces résultats sont issus de calculs utilisant le modèle développé par Shenyang *et al.* [SHENYANG 2009]. Dans ce modèle, un jeu de paramètres doit être fixé arbitrairement. Cependant, cette figure montre que les différents paramètres calculatoires n'ont pas d'influence sur la conductivité calculée. Cette figure montre donc que les bulles entrainent une diminution de la conductivité thermique du combustible, nuisible au fonctionnement optimal du combustible.
La Figure 1-16-b présente le gonflement du combustible imputable aux atomes de gaz, en fonction du taux de combustion, calculé à partir du modèle développé par Spino *et al.* [SPINO 2005]. On peut observer qu'une augmentation du taux de combustion (donc une augmentation de la concentration de gaz) entraîne la formation de deux types de bulles : intragranulaire ou intergranulaire. On notera que ces bulles contribuent de manière importante à une augmentation non linéaire du gonflement gazeux en fonction du taux de combustion. Ce gonflement gazeux conduit à l'apparition de nouvelles contraintes mécaniques sur la gaine et devient l'un des facteurs limitant l'utilisation du combustible jusqu'à des taux de combustion plus élevés.

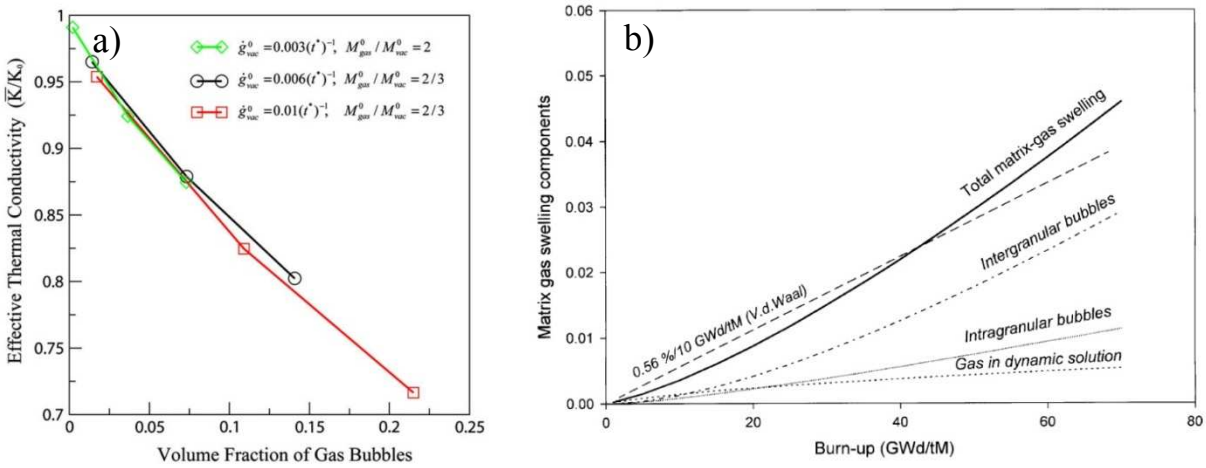


Figure 1-16 : a) Evolution de la conductivité thermique du combustible en fonction du volume occupé par les bulles de gaz, calculé pour trois jeux de paramètres différents du modèle développé par Shenyang Hu et al. [SHENYANG 2009] ; b) Gonflement du combustible en fonction du taux de combustion [SPINO 2005].

Par ailleurs, le gaz peut être relâché hors de la pastille. La Figure 1-17 [BERNARD 2002] présente la fraction de gaz relâché hors du combustible en fonction du taux de combustion. Sur cette figure, on peut observer une nette augmentation du relâchement pour les taux de combustion supérieurs à 30 GWj.tM^{-1}. Le gaz relâché vient se mélanger à l'hélium initialement présent dans le crayon induisant une augmentation significative de la pression interne du crayon, ce qui augmente le fluage de la gaine, et fragilise le crayon. Une autre conséquence est la détérioration de la conductivité thermique du mélange gazeux (He+Xe) contenu dans le crayon qui entraîne une augmentation de la température du combustible.

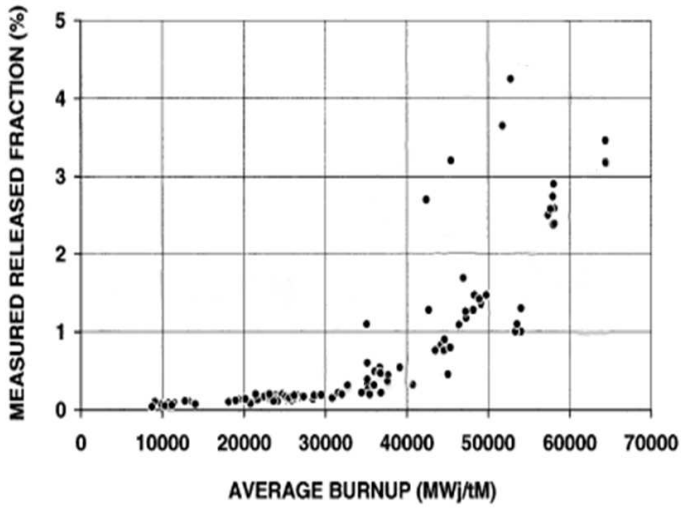


Figure 1-17 : Relâchement des gaz de fission lors de l'augmentation du taux de combustion [BERNARD 2002]

En conclusion, quel que soit le mécanisme dominant (relâchement du gaz ou formation de bulles), on observe une détérioration des propriétés mécanique et thermique du crayon, contraignant l'utilisation du combustible.

II.2.c. Prise en compte des contraintes dans le milieu industriel

Afin d'assurer le bon fonctionnement du réacteur, des codes de performances ont été développés par différents acteurs de la filière nucléaire. Ces codes ont une vocation prédictive concernant un grand nombre de grandeurs physiques caractéristiques du réacteur (neutronique, puissance, évolution mécanique de la cuve et des crayons…). Une partie des codes de performance s'attache tout particulièrement à prédire l'évolution

thermomécanique des crayons de combustible (conductivité thermique, gonflement gazeux, interactions pastille-gaine, relâchement des gaz de fission). Après que leur capacité prédictive a été établie en les confrontant à des données expérimentales, ces codes servent à valider les conditions d'exploitations des centrales nucléaires. AREVA, en temps qu'acteur majeur du nucléaire, développe aussi ses propres codes de performance, notamment GALILEO [VIOUJARD 2012] modélisant l'évolution thermomécanique du crayon. Un module de ce code traite du relâchement des gaz de fission. Sa validité a été démontrée pour les conditions actuelles d'utilisation du combustible. Il est basé sur des modèles semi empiriques relativement simples permettant une prédiction rapide et efficace de la quantité de gaz relâché.

Afin d'affiner les simulations du relâchement des gaz de fission par les codes de performance, une compréhension détaillée des mécanismes de migration des gaz de fission dans le combustible est indispensable. C'est pourquoi une collaboration entre AREVA et l'IPNL a été mise en place, au travers de cette thèse. Elle a pour objectif d'étudier, expérimentalement, les mécanismes de migration du produit de fission gazeux majoritaire, le xénon, dans le dioxyde d'uranium.

III. Problématique de la thèse

Cette thèse s'attache donc à étudier la migration du xénon dans le dioxyde d'uranium en s'affranchissant des effets synergiques entre les différents produits de fission.

Plusieurs phénomènes peuvent induire une mobilité des produits de fission gazeux (diffusion, transport, relâchement). Cependant, la majorité des études réalisées ne permettent pas de déterminer le ou les mécanismes de migration prépondérants, à l'origine de la mobilité. Afin de discriminer ces mécanismes, l'originalité de notre étude est d'utiliser la microsonde ionique comme technique de profilométrie du xénon dans UO_2 afin de suivre l'évolution du xénon en fonction des conditions de température et d'irradiation. Le xénon est introduit en quantité contrôlée à l'aide de l'implantation ionique dans des échantillons de dioxyde d'uranium non irradiés. Nous avons choisi les quantités de xénon afin d'être représentatif des conditions de concentration en réacteur en début et en fin de vie du combustible. Les conditions d'irradiations et de températures ont été choisies afin d'observer des modifications des profils de xénon dans des gammes de temps accessibles au laboratoire, afin d'extrapoler aux conditions réacteurs.

Le prochain chapitre présente la structure du dioxyde d'uranium importante pour notre étude, et fait une synthèse d'études bibliographiques sur le comportement du xénon dans le dioxyde d'uranium.

Chapitre 2 : Etat de l'art sur le comportement du xénon dans le dioxyde d'uranium

« Pour aller quelque part, en général, le plus simple est de partir de là où on veut aller »
Devise Shadock

Après avoir rappelé la structure cristalline du dioxyde d'uranium (UO_2) et les défauts inhérents à ce matériau, nous présenterons une étude bibliographique des mécanismes d'oxydation et des modifications structurales induites par l'irradiation. Nous décrirons ensuite le comportement du xénon dans UO_2 en deux parties : la première présentera les différents mécanismes de migration du xénon et différents coefficients de diffusion disponibles dans la littérature. La seconde partie traitera de la formation et de l'évolution des bulles de xénon dans UO_2.

Plan du chapitre

I. Quelques rappels sur la structure UO_2 _____ 36
I.1. Propriétés cristallographiques de UO_2 _____ 36
I.2. Défauts existants dans la structure UO_2 _____ 37

II. Les différents formes allotropiques U-O _____ 44
II.1. Diagramme de phases du système U-O _____ 44
II.2. Mécanismes d'oxydation de UO_2 _____ 46
II.3. Conservation de la stœchiométrie d'UO_2 au cours de recuit _____ 48

III. Impact de l'irradiation des produits de fission sur la structure de UO_2 _____ 49
III.1. Calcul du pouvoir d'arrêt des produits de fission gazeux dans UO_2 _____ 49
III.2. Effet des excitations électroniques sur la microstructure de UO_2 _____ 50
III.3. Effet des dégâts balistiques sur la microstructure de UO_2 _____ 53

IV. Incorporation et migration du xénon dans UO_2 _____ 54
IV.1. Sites d'incorporation du xénon dans la matrice _____ 55
IV.2. Les mécanismes de migration du xénon dans UO_2 _____ 55
IV.3. Principaux résultats expérimentaux des coefficients de diffusion apparents du xénon dans UO_2 _____ 62

V. Formation et migration des bulles de xénon dans UO_2 _____ 67
V.1. Bulles intragranulaires _____ 67
V.2. Bulles intergranulaires _____ 72
V.3. Impact des bulles intragranulaires sur le coefficient de diffusion _____ 74

VI. Conclusion et choix des paramètres d'étude _____ 75

I. Quelques rappels sur la structure UO_2

Nous rappellerons tout d'abord la structure cristalline de UO_2 et les différents modes de vibration du réseau atomique. Nous présenterons ensuite les différents types de défauts ponctuels ou étendus et leurs conditions de création ou d'annihilation.

I.1. Propriétés cristallographiques de UO_2

I.1.a. Structure cristalline

La céramique UO_2 possède une structure cubique faces centrées de type fluorine (CaF_2) appartenant au groupe cristallographique $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille de cette structure est de 5,47 Å [IDRISS 2010]. La maille élémentaire de UO_2 est représentée sur la Figure 2-1.

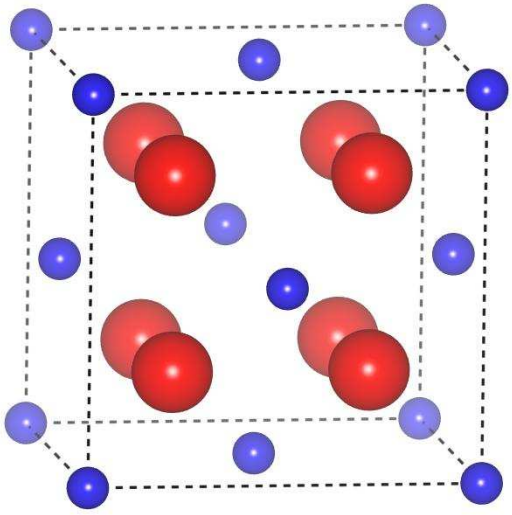


Figure 2-1: Structure cristallographique du dioxyde d'uranium. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les atomes d'uranium sont représentés en bleu.

Le réseau cristallin peut être visualisé comme deux sous réseaux imbriqués l'un dans l'autre, chacun d'eux est constitué d'une espèce chimique différente :

- un sous réseau oxygène de type cubique simple ;
- un sous réseau uranium de type cubique faces centrées.

I.1.b. Modes de vibrations du réseau cristallin

La structure cristallographique impose les vibrations dans le matériau. Des calculs de dynamique moléculaire permettent la détermination des fréquences des phonons susceptibles de se propager dans le matériau étudié (ici UO_2). En illustration, la Figure 2-2-a présente les densités d'états vibrationnels en fonction de la fréquence, calculées pour différentes températures [ZHANG 2011]. La Figure 2-2-b présente les contributions de la densité d'états vibrationnels, à 1000 K, des sous réseaux oxygène et uranium.

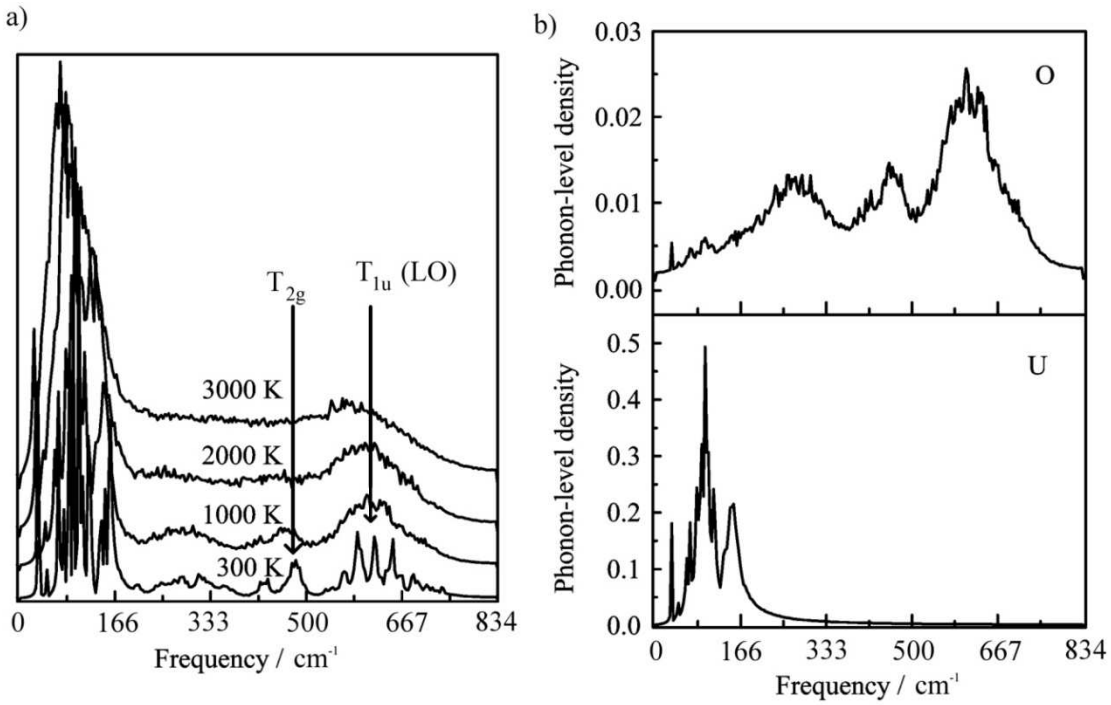


Figure 2-2 : Densité d'états vibrationnels en fonction de la fréquence calculée par dynamique moléculaire (a) pour UO_2 à différentes températures, (b) pour les sous réseaux oxygène et uranium à 1000 K [ZHANG 2011].

On observe sur la Figure 2-2-a d'importantes variations dans la densité d'états, avec des pics de fortes intensités aux fréquences inférieures à 180 cm^{-1} et trois massifs à 300 cm^{-1}, 475 cm^{-1} et 600 cm^{-1}. Du fait de l'agitation thermique du matériau, l'augmentation de la température entraine un élargissement des pics. On observe sur la Figure 2-2-b que le sous réseau uranium est responsable de phonons vibrant à des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} alors que le sous réseau oxygène permet la propagation de phonons de plus hautes fréquences.

Trois des principaux modes de vibration susceptibles de se propager dans UO_2 sont : un mode T_{1u} longitudinal optique (LO), un mode T_{1u} transverse optique (TO) et un mode T_{2g}, chacun de ces modes étant triplement dégénéré [YUN 2011]. Goel *et al.* [GOEL 2008] ont déterminé, par calculs de dynamique moléculaire, que les modes T_{1u} (TO), T_{1u} (LO) et T_{2g} vibrent respectivement aux fréquences de 254 cm^{-1}, 576 cm^{-1} et 468 cm^{-1}. Les différents modes de vibration sont susceptibles d'être actif ou inactif suivant la spectroscopie vibrationnelle utilisée lors d'analyses (Raman, infrarouge). Goel *et al.* [GOEL 2008] ont déterminé que les deux modes T_{1u} sont actifs en spectroscopie infrarouge, et que le mode T_{2g} est actif en spectroscopie Raman. Cependant, la présence de défauts dans la structure peut induire des brisures de symétrie permettant ainsi l'activation du mode T_{1u} (LO) en spectroscopie Raman [GUIMBRETIERE 2012]. Les différents modes de vibration observés par spectroscopie Raman apportent donc des informations sur la structure locale de la matrice. Cette technique sera utilisée dans cette thèse pour obtenir des données sur les modifications de la structure UO_2.

I.2. Défauts existants dans la structure UO_2

De manière générale dans un solide, on distingue les défauts ponctuels et les défauts étendus. Nous présenterons successivement ces défauts dans UO_2.

I.2.a. Les défauts ponctuels

i. Nature des défauts ponctuels

Les différents types de défauts ponctuels sont schématisés sur la Figure 2-3.

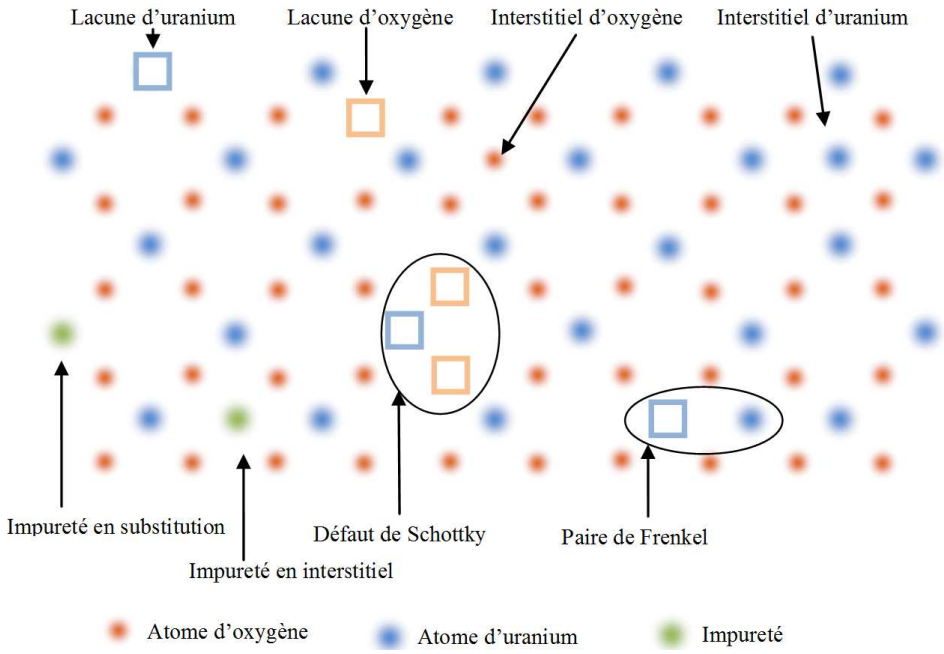


Figure 2-3 : Différents types de défauts ponctuels présents dans le dioxyde d'uranium

On distingue les défauts lacunaires (d'uranium ou d'oxygène) des défauts interstitiels (présence d'uranium ou d'oxygène en position interstitielle). De par la nature fortement ionique du cristal, ces défauts portent des charges relatives. Par exemple, un oxygène en position interstitielle et une lacune d'uranium porteront respectivement une charge -2 et -4.

Un autre type de défauts ponctuels est attribué à la présence d'impuretés (atomes extrinsèques présents en faible quantité) qui peuvent être incorporées dans la matrice en position interstitielle ou en substitution d'un atome du réseau.

Il existe également des amas de défauts ponctuels qui sont une combinaison des différents défauts précédemment décrits. On citera notamment :

- les paires de Frenkel, qui sont constituées d'une lacune et d'un interstitiel. On notera qu'il peut exister des paires de Frenkel d'uranium ou d'oxygène.
- les défauts de Schottky, qui sont formés d'une lacune d'uranium et de deux lacunes d'oxygène.

Ces deux types de défauts sont donc électriquement neutres.

ii. Formation des défauts

La formation d'un défaut ponctuel entraîne une augmentation de l'énergie du cristal supposé parfait d'une quantité E_f appelée énergie de formation du défaut considéré. Cette énergie peut être apportée soit par la température, soit par le transfert d'énergie entre les produits de fission et la matrice.

Les énergies de formation de ces défauts dans UO_2 peuvent être calculées par modélisation *ab initio*. Les énergies des défauts ponctuels calculées par Crocombette pour des défauts chargés [CROCOMBETTE 2012], en prenant un niveau de Fermi se situant à 1,36 eV au dessus de la bande de valence, et par Freyss *et al*. sans prendre en compte les charges électrique des défauts [FREYSS 2005] sont reportées dans le Tableau 2-1.

Défaut	Interstitiel oxygène (eV)	Interstitiel uranium (eV)	Lacune oxygène (eV)	Lacune uranium (eV)
Charge formelle	-2	+4	2	-4
[CROCOMBETTE 2012]	-1,4	-	5,6	-4,7
[FREYSS 2005]	-2,5	7,0	6,1	4,8

Tableau 2-1: Energies de formation et charges des défauts ponctuels dans UO_2 stœchiométrique

Les lacunes d'oxygène et les interstitiels d'uranium ont des valeurs élevées traduisant le fait que ces défauts se forment difficilement dans UO_2. Au contraire, les interstitiels d'oxygène ont une énergie négative indiquant leur stabilité dans le réseau. Ces résultats indiquent donc que l'incorporation d'atome d'oxygène en position interstitiel est énergétiquement favorable que le réseau UO_2.
Crocombette a également montré que l'énergie de formation de ces défauts était fortement dépendante de l'énergie de Fermi. Cela se traduit par un écart important de l'énergie de formation des lacunes d'uranium selon Freyss et Crocombette.

En ce qui concerne les amas de défauts ponctuels, Freyss et Crocombette définissent le défaut de Schottky comme étant deux lacunes d'oxygène et une lacune d'uranium éloignées les unes des autres de sorte qu'elles n'interagissent pas. Crocombette [CROCOMBETTE 2012] et Thompson [THOMPSON 2011] calculent également l'énergie de formation de trilacunes formées de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium proches selon trois configurations que l'on nomme S1, S2 et S3 et présentées sur la Figure 2-4.

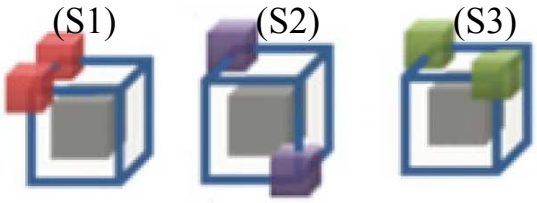


Figure 2-4 : Trois configurations différentes pour la trilacune composée de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium, les cubes gris représentant la lacune d'uranium, et les cubes colorés les lacunes d'oxygènes [THOMPSON 2011].

Le Tableau 2-2 rassemble les valeurs d'énergie de formation de ces différents défauts.

Défaut	Paires de Frenkel O/U (eV)	Défaut de Schottky (eV)	Trilacunes (eV) S1 / S2 / S3
[CROCOMBETTE 2012]	4,2 / -	6,4	4,2 / 3,3 / 3,8
[FREYSS 2005]	3,5/12,6	5,6	- / - / -
[THOMPSON 2011]	-	-	4,1 / 3,3 / 3,5

Tableau 2-2: Energies de formation d'amas de défauts ponctuels dans UO_2 stœchiométrique

On remarquera que l'énergie de formation des trilacunes S1, S2 et S3 est très inférieure à celle d'un défaut de Schottky (plus de 2 eV de différence) indiquant une interaction entre les lacunes proches et favorisant ainsi la formation d'amas de lacunes.
La concentration $c_{défaut\ i}$ de chaque type de défaut *i* créé par la température peut être décrite par l'équation suivante [QUERE 1988]:

$$c_{défaut\ i} = \frac{1}{e^{\frac{\Delta G_i}{k_B T}} + 1} \qquad \textbf{2-1}$$

Avec : ΔG_i l'enthalpie libre de formation du défaut considéré, k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

L'enthalpie libre dépend de l'énergie de formation et d'un terme entropique (le produit $T.S_f$). En première approximation, on peut considérer que l'enthalpie libre correspond à l'énergie de formation. On retiendra également la dépendance exponentielle de la concentration de défauts vis-à-vis de la température. Les défauts sont tout d'abord formés aux joints de grains, où leur création est favorisée par une diminution de l'énergie de formation $E_{f\ i}$. Un gradient de concentration de défauts apparaît donc entre les joints de grains et le centre des grains [EVANS 1994], entraînant la diffusion des défauts vers le centre du grain jusqu'à ce que la concentration des défauts devienne homogène.

iii. Guérison des défauts

Il existe, pour chaque type de défaut *i*, une température seuil T_i à partir de laquelle la migration est activée. Au delà de cette température, les défauts considérés vont pouvoir soit se recombiner (interstitiel/lacune), soit s'annihiler sur des puits de défauts (joint de grain, surface de l'échantillon).
Dans des monocristaux de UO_2, Matzke *et al.* [MATZKE 1991] ont déterminé par RBS-C (Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford Canalisé), (i) la formation de défauts dans le sous réseau uranium induite par l'implantation de différents ions (Xe et Kr) à différentes températures (de 5 K à 293 K) et, (ii) la guérison de ces défauts au cours de recuits jusqu'à 1200 K. Ces études permettent de déterminer les températures seuils à partir desquelles les défauts ponctuels d'uranium disparaissent. La Figure 2-5 présente ces résultats.

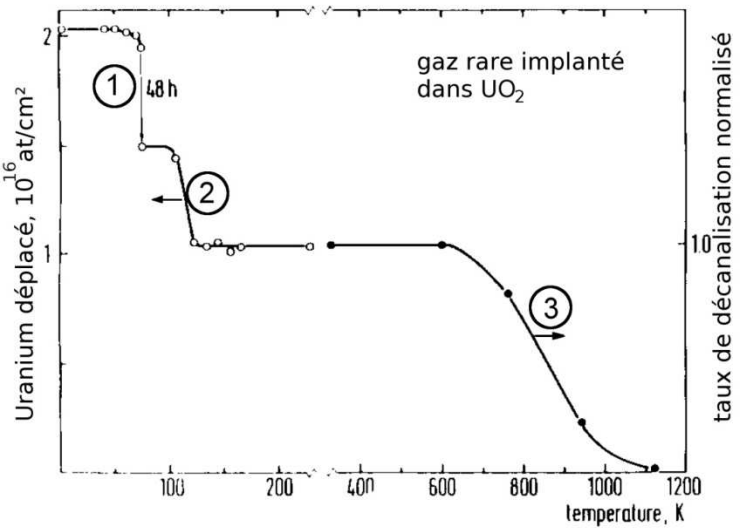


Figure 2-5 : Evolution en fonction de la température des défauts du sous réseau uranium de UO_2 formés lors de l'implantation de xénon à la fluence de $10^{15}Xe.cm^{-2}$. Deux études sont représentées sur le même graphique : (i) Pour les températures inférieures à 300 K, le nombre d'atomes d'uranium déplacés est représenté sur l'échelle de gauche ; (ii) pour les températures supérieures à 300K, le taux de décanalisation est utilisé sur l'échelle de droite [MATZKE 1992].

On observe trois températures seuils :

① à -200 °C (80 K), une diminution du nombre d'atomes d'uranium déplacés qui est attribuée à la recombinaison des paires de Frenkel d'uranium.

② à -160 °C (110 K), une diminution du nombre d'atomes d'uranium déplacés qui est liée à la mobilité des interstitiels d'uranium et à leur annihilation sur des puits de défauts.

③ entre 530 et 730 °C (800-1000 K), la diminution est attribuée à la mobilité des lacunes d'uranium et à leur annihilation sur des puits de défauts.

Dans des polycristaux de UO_2, une étude menée par Labrim *et al.* [LABRIM 2007] a déterminé, par PALS (Positrons Annihilation Life-time Spectroscopy), la température de recuit des lacunes d'uranium créées par l'irradiation par des ions hélium de 45 MeV. Ils ont déterminé une température seuil de 800°C, proche de celle déterminée par Matzke *et al* bien que le type d'échantillon et les conditions d'irradiation soient différents.

Sur des monocristaux de UO_2, Turos et *al.* [TUROS 1990] [TUROS 1993] ont réalisé des études par RBS-C à haute énergie (7,6 MeV), ce qui permet de mesurer en particulier le désordre du sous réseau oxygène et de déterminer les températures seuils de restructuration de ce sous réseau. Ils ont observé : (i) la présence d'une température seuil, comprise entre 200 et 400°C, qu'ils attribuent à une mobilité des atomes d'oxygène en position interstitielle, et, (ii) la température permettant l'annihilation des lacunes d'oxygène comprise dans entre 700 et 800 °C.

Le Tableau 2-3 récapitule les différentes températures auxquelles la disparition des défauts ponctuels a pu être observée.

Type de défaut	Type d'échantillon	Irradiation (énergie - ion)	Température seuil de restauration des défauts (°C)	Auteur
Interstitiel uranium	Monocristal	100 keV - Xe	-160	[MATZKE 1992]
Interstitiel oxygène	Monocristal	300 keV - Xe	200-400	[TUROS 1993]
Lacune uranium	Polycristal	45 MeV - He	800	[LABRIM 2007]
	Monocristal	100 keV - Xe	530-730	[MATZKE 1992]
Lacune oxygène	Monocristal	?	700-800	[TUROS 1990]

Tableau 2-3: Températures de recuit des défauts ponctuels dans la matrice UO_2

Ce tableau nous montre donc qu'au-delà de 1000 °C, l'ensemble des défauts ponctuels créés par l'irradiation est recuit. Cependant, des défauts étendus persistent pour les températures supérieures.

I.2.b. Les défauts étendus

Différents types de défauts étendus coexistent dans UO_2. Tout d'abord, les défauts de dimension un qui correspondent aux dislocations. Il s'agit d'une rupture des plans cristallins (disparition d'un plan ou ajout d'un plan). En illustration, la Figure 2-6 présente deux clichés obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) montrant la formation de dislocations, à différentes échelles, lors de l'irradiation par des ions soit césium à 300 keV (Figure 2-6-a [SABATHIER 2008]), ou xénon de 500 keV (Figure 2-6-b [MATZKE 1997]).

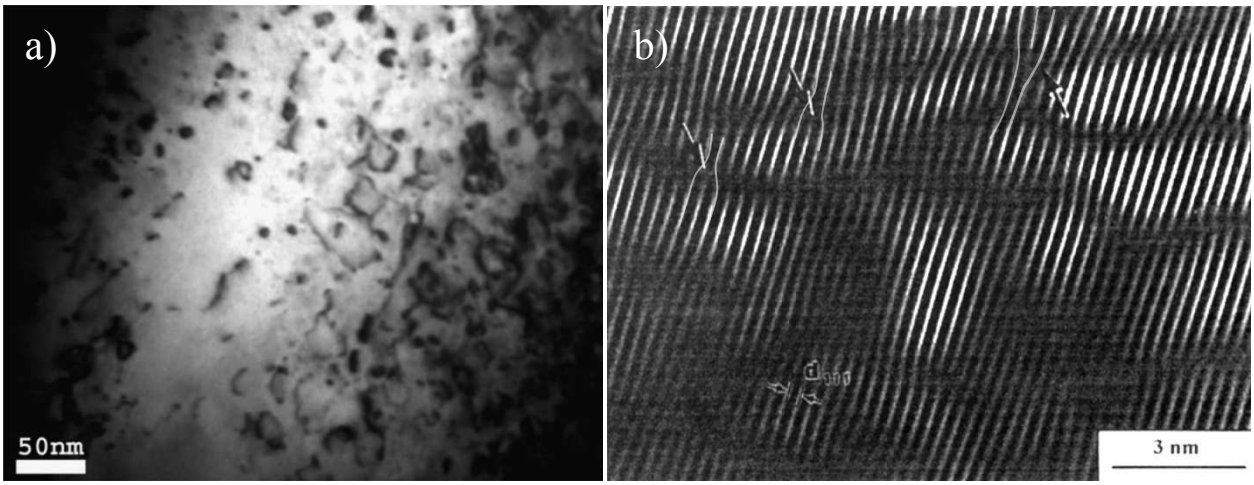


Figure 2-6: Clichés MET d'un échantillon UO_2 implanté (a) en césium de 300 keV [SABATHIER 2008], (b) en xénon de 500 keV [MATZKE 1997]

Les défauts de dimension deux tels que les joints de grain correspondent à une interface entre deux orientations cristallines différentes de deux grains. La Figure 2-7 présente un cliché MEB obtenu sur un échantillon non irradié laissant apparaître l'interface entre les grains [REST 1994]. Cette interface induit une diminution de l'énergie de cohésion locale facilitant la création ou l'annihilation des défauts [GLEITER 1979].

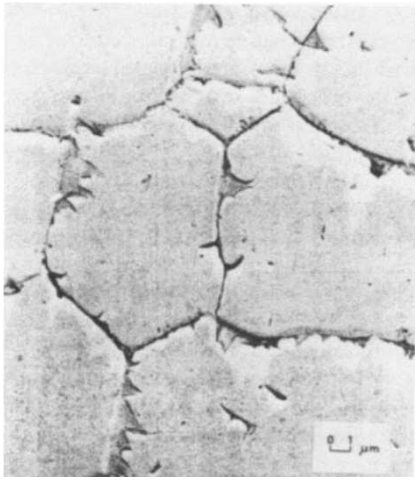


Figure 2-7 : Cliché MEB d'un joint de grain dans UO_2 [REST 1994]

Deux types de défauts de dimension trois sont présents dans UO_2 :

- Les porosités qui sont des cavités créées lors de la fabrication des pastilles. Il existe les porosités ouvertes, qui sont connectées à une surface libre et les porosités fermées, présentes au cœur des grains telles que celles présentées sur la Figure 2-8-a.
- Au cours de l'irradiation, les produits de fission générés peuvent aussi former des précipités. En illustration, la Figure 2-8-b présente un cliché MET obtenu sur du combustible irradié à 45 $GWj.tM^{-1}$. Ce cliché montre la formation d'un précipité métallique (en noir) constitué de Mo, Pd, Rh et Ru entouré de gaz de fission (en blanc). On observera aussi la formation d'un réseau de boucles de dislocations.

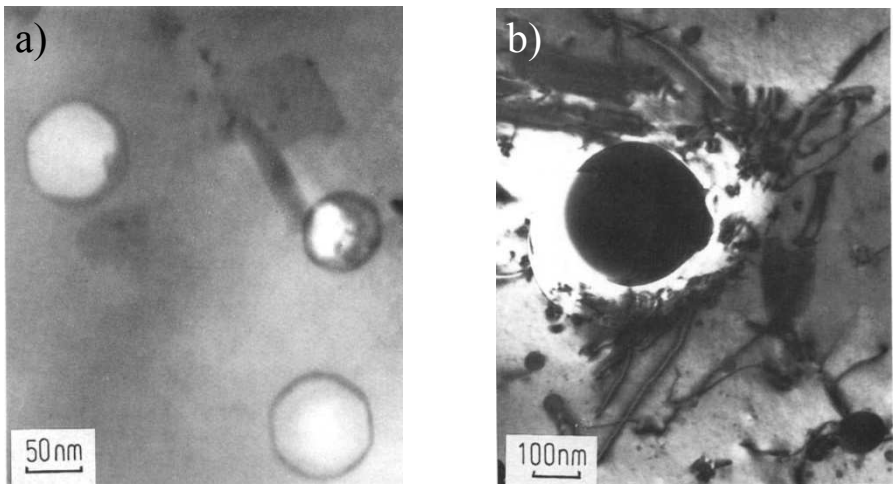


Figure 2-8 : Clichés MET (a) de porosité fermés dans un échantillon d'UO_2 non irradié, et de (b) d'un précipité métallique (sphère noire) entouré de gaz de fission suite à un transitoire de puissance à 420 $W.cm^{-1}$ [RAY 1992]

Les défauts que nous venons de décrire sont susceptibles de modifier la stœchiométrie du dioxyde d'uranium vers des composés plus oxydés que nous allons maintenant décrire.

II. Les différents formes allotropiques U-O

Les atomes d'uranium et d'oxygène ont, dans UO_2, un degré d'oxydation de respectivement +IV et -II. L'uranium est toutefois susceptible de se trouver sous un grand nombre de degrés d'oxydation différents (de U^{+III} à U^{+VI}) indiquant que des variations importantes de la stœchiométrie de la forme allotropique UO_{2+x} peuvent se produire.

II.1. Diagramme de phases du système U-O

Il existe un très grand nombre de structures possibles lorsque le rapport O/U varie entre 1,9 et 3,0. Les conditions expérimentales de cette thèse ne feront pas monter la valeur de ce rapport au-delà de 2,4. La Figure 2-9 présente le diagramme de phases du système U-O pour ces rapports.

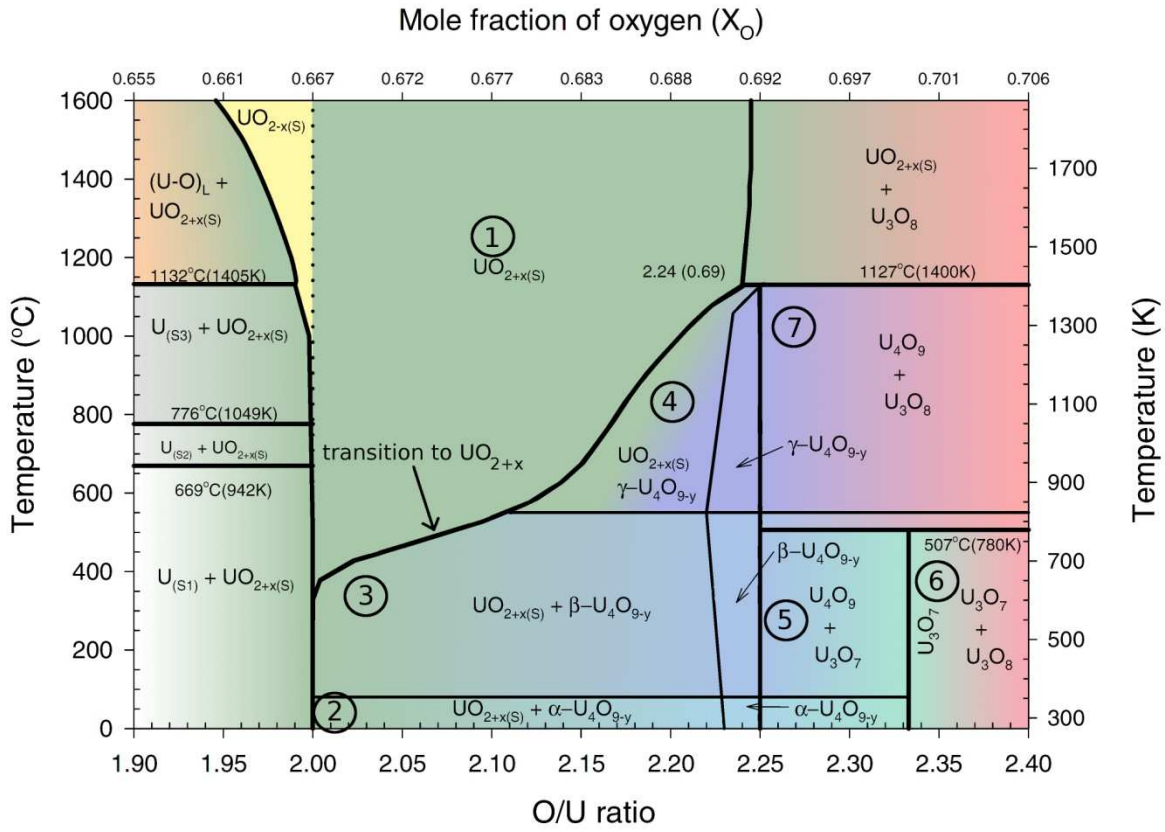


Figure 2-9: Diagramme de phases du système U-O pour les rapports O/U compris entre 1,90 et 2,40 [HIGGS 2007]. Chaque forme allotropique est représentée par une couleur (blanc-gris pour U métal, orange pour UO, jaune pour UO_{2-x}, vert pour UO_{2+x}, bleu-violet pour U_4O_9, azur pour U_3O_7 et rouge pour U_3O_8)

Sur ce diagramme, on observe tout d'abord que la forme allotropique UO_2 n'existe que pour le rapport O/U strictement égal à 2,0. Un écart à la stœchiométrie $UO_{2,00}$ entraîne la formation d'une forme allotropique UO_{2+x} entre autre dans les zones ①②③④ (sauf à une température supérieure à 1000°C où UO_{2-x} peut se former) dont la structure cristalline a été déterminée par Willis [WILLIS 1987] et qui préserve la structure cubique faces centrées de l'UO_2. Cette structure cristalline est représentée sur la Figure 2-10.

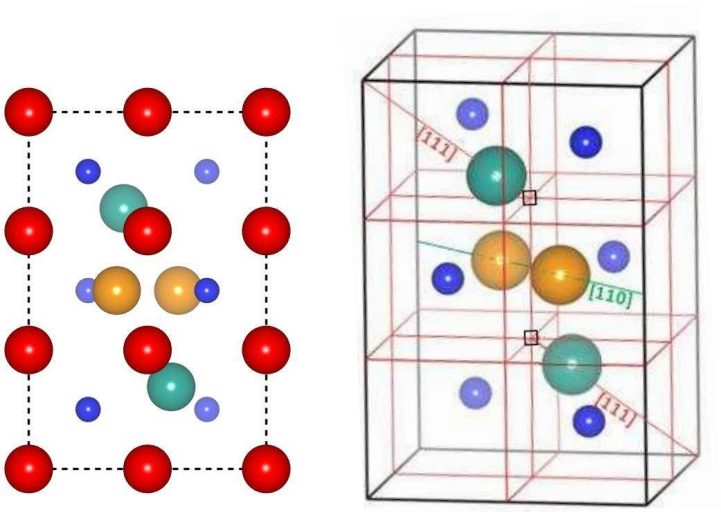


Figure 2-10 : Représentation de la structure cristallographique UO_{2+x}. Les sphères rouges représentent les ions oxygène dans leurs site initial, les sphères vertes et oranges les atomes d'oxygène en position O' et O'' et les sphères bleues les atomes d'uranium. A gauche, une vue suivant l'axe [100], et à droite une vue sans les atomes d'oxygène avec les axes [110] et [111]. Les lacunes d'oxygène sont représentées par des carrés noirs.

La formation de cette structure permet l'incorporation de deux atomes d'oxygène alignés suivant l'axe cristallographique [110] dans des sites appelés O' (représentés en orange). Ils induisent un écartement de la position de deux autres atomes d'oxygène suivant la direction [111] dans des sites nommés O'' (représentés en vert). Cette forme allotropique est toujours de nature cubique mais le paramètre de maille varie de 5,47 à 5,445 Å [ALLEN 1995].

Cette forme allotropique coexiste avec la phase U_4O_9 ou U_4O_{9-y} si on considère la présence d'impuretés (comme par exemple des produits de fission) (zone ②③ et ④). La forme allotropique U_4O_9 est constituée d'un cuboctahèdre de douze atomes d'oxygène en addition d'un atome d'oxygène situé au centre de la maille élémentaire d'uranium (présenté sur la Figure 2-11).

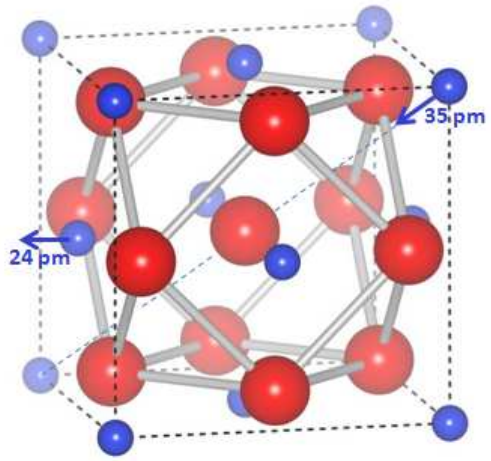


Figure 2-11: Représentation de la structure cuboctahèdre formée dans la phase U_4O_9.

Cette structure entraine une déformation de la maille d'uranium représentée par les flèches sur Figure 2-11. Les atomes d'uranium aux centres des faces sont déplacés de 24 pm vers l'extérieur de la maille et les atomes d'uranium aux sommets sont décalés de 35 pm vers le centre [NOWICKI 2000]. D'autres études proposent qu'aucun atome ne soit présent au centre de ce cluster [GARRIDO 2003]. La structure cuboctahèdre n'est pas présente dans toutes les mailles élémentaires (correspondant à la maille du réseau cubique face centré de

l'uranium). La périodicité du cristal est maintenue en considérant une super cellule constituée de 4x4x4 mailles élémentaires [NOWICKI 2000]. Selon Naito [NAITO 1974], plusieurs phases de U_4O_9 dépendent du désordre dans les super cellules : la structure α-U_4O_9 est constituée d'un réseau uranium ordonné et d'un super réseau oxygène légèrement désordonné par la présence d'oxygène en position interstitielle. Cette forme allotropique a une maille de 5,44 Å. La phase β-U_4O_9 est constituée d'un désordre partiel dans le sous réseau uranium et d'un sous réseau oxygène plus ordonné que dans la phase α-U_4O_9. Le paramètre de maille est de 5,438 Å. Enfin, la phase γ-U_4O_9 est constituée d'un réseau oxygène ordonné et d'un super réseau uranium perturbé, avec un paramètre de maille variant de 5,47 à 5,50 Å. Cependant, ces phases ne sont pas stables à haute température puisqu'on peut observer une transition de phase vers UO_{2+x}

Pour les ratios O/U supérieurs à 2,25, la phase U_3O_7 est présente lorsque la température est inférieure à 507°C (zone ⑤ sur la Figure 2-9). Une étude de Garrido *et al.* [GARRIDO 2003] sur des poudres d'U_3O_7 a montré que les atomes d'uranium conservaient leurs positions dans la structure fluorine et que la majorité des modifications par rapport à UO_2 se produisait dans le sous réseau oxygène. Selon Desgranges *et al.* [DESGRANGES 2009], la forme allotropique U_3O_7 est aussi constitué de cuboctahèdres rapprochés les uns des autres. Ce rapprochement entraine une dissymétrie de la maille qui devient quadratique avec comme paramètres de mailles : (a=5,472 Å, c= 5,397 Å) pour α-U_3O_7 et (a=5,363 Å, c= 5,531 Å) pour β-U_3O_7 [ALLEN 1995].

Pour les rapports O/U supérieur à 2,33 à $T_{ambiante}$ (zone ⑥ sur la Figure 2-9) ou 2,25 pour les températures supérieures à 507 °C (zone ⑦ sur la Figure 2-9), la forme allotropique U_3O_8 se forme. Elle possède une structure orthorhombique (paramètres de maille différents suivant chaque direction de l'espace). La forme allotropique α-U_3O_8 possède les paramètres de mailles (a=6,71 b=11,96 c= 4,14) Å et la forme allotropique β-U_3O_8 (a=7,07 b=11,45 c= 8,30) Å [ALLEN 1995]. La structure de la forme allotropique α-U_3O_8 est présentée sur la Figure 2-12.

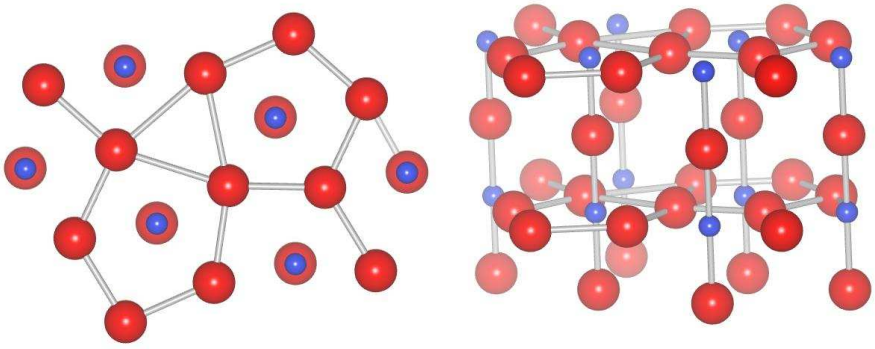


Figure 2-12 : Représentation de la structure α-U_3O_8.

II.2. Mécanismes d'oxydation de UO_2

Les différentes étapes d'oxydation du dioxyde d'uranium sont schématisées sur la Figure 2-13 résumant l'article de McEachern et Taylor [MCEACHERN 1998]. La première étape d'oxydation est la chimisorption d'oxygène à la surface de l'échantillon se produisant dès la température de -130°C. Aux températures comprises entre -130 °C et 100°C, une fine couche de U_4O_9 de quelques nanomètres se forme en surface. Aux températures comprises entre 100°C et 250°C, une diffusion de l'oxygène permet la formation des structures U_4O_9 et U_3O_7. Une température supérieure entraine la nucléation et la croissance des structures U_3O_8 induites par la transformation des oxygènes du cuboctahèdre en plan [DESGRANGES 2011].

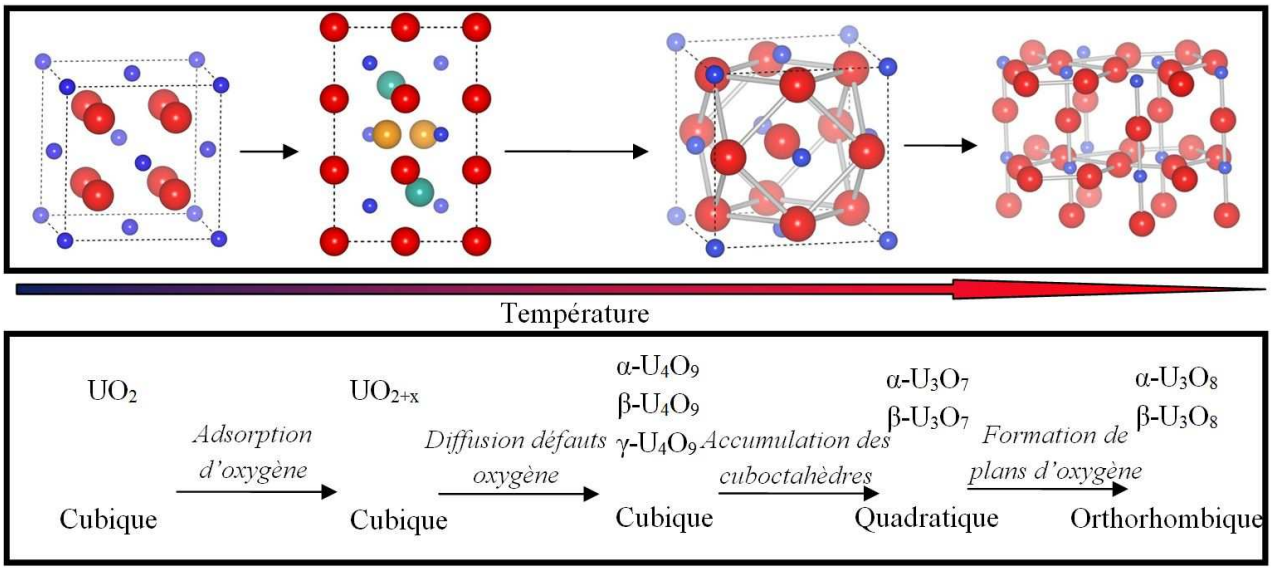


Figure 2-13: Différentes étapes d'oxydation du dioxyde d'uranium

Tempest *et al.* [TEMPEST 1988] ont étudié par MEB les modifications structurales sur des échantillons de UO_2 polis puis oxydés sous air à 230 °C entre 70 et 1255 h. Un cliché MEB obtenu par des électrons rétrodiffusés sur un échantillon oxydé pendant 305 h est présenté sur la Figure 2-14-a. La Figure 2-14-b schématise le mécanisme d'oxydation à faible température proposé.

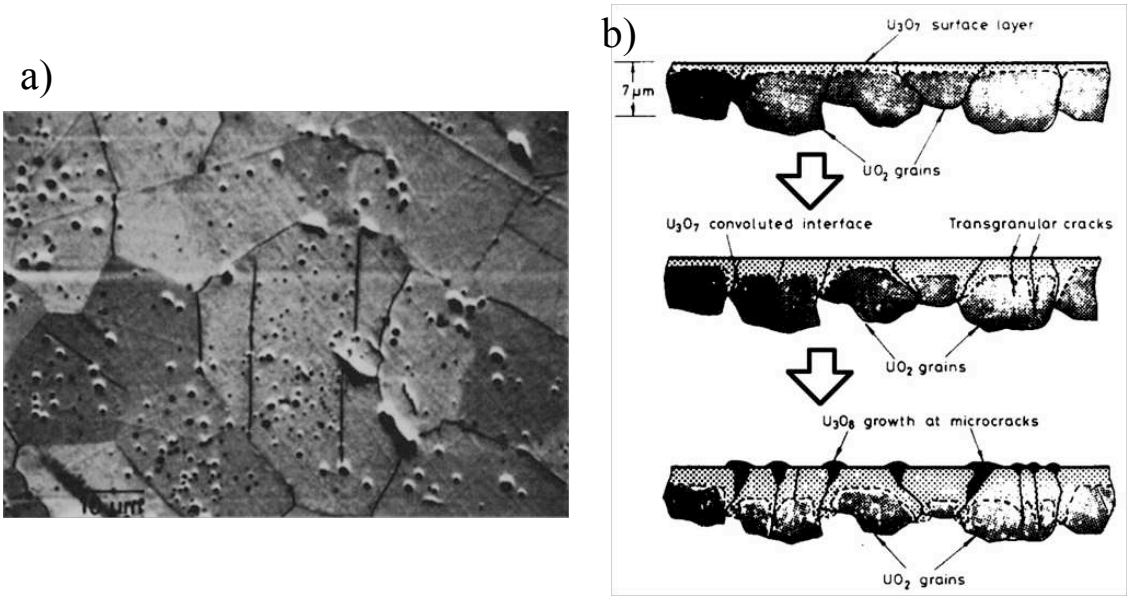


Figure 2-14: a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de UO_2 poli puis oxydé sous air à 230°C pendant 305 heures ; b) Schéma expliquant l'évolution de l'oxydation sous air à 230°C. [TEMPEST 1988]

Dans un premier temps, une couche d'U_3O_7 de quelques microns se forme à la surface de l'échantillon. Les modifications non isotropes de la structure cristalline, induites par le changement de phase, conduisent à l'augmentation des contraintes et à l'apparition de craquelures. Dans un second temps, la forme allotropique U_3O_8 est formée sur ces craquelures et aux joints de grains.

II.3. Conservation de la stœchiométrie d'UO_2 au cours de recuit

Dans ce paragraphe nous présenterons comment les études portant sur le combustible à haute température s'assurent du maintien de la stœchiométrie UO_2 des échantillons. Le paramètre permettant de contrôler la stœchiométrie au cours des recuits est le potentiel d'oxygène ΔG_{O_2} défini par l'équation 2-2:

$$\Delta G_{O_2} = RTln(P_{O_2-eq}) \qquad \textbf{2-2}$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température en Kelvin et P_{O_2-eq} la pression partielle d'oxygène.

Lindemer *et al.* [LINDEMER 1985] ont tracé le diagramme d'Ellingham des stœchiométries $UO_{2\pm x}$. Ce diagramme, présenté sur la Figure 2-15, permet de déterminer la stœchiométrie des échantillons en fonction de la température *T* et du potentiel d'oxygène oxygène ΔG_{O_2}.

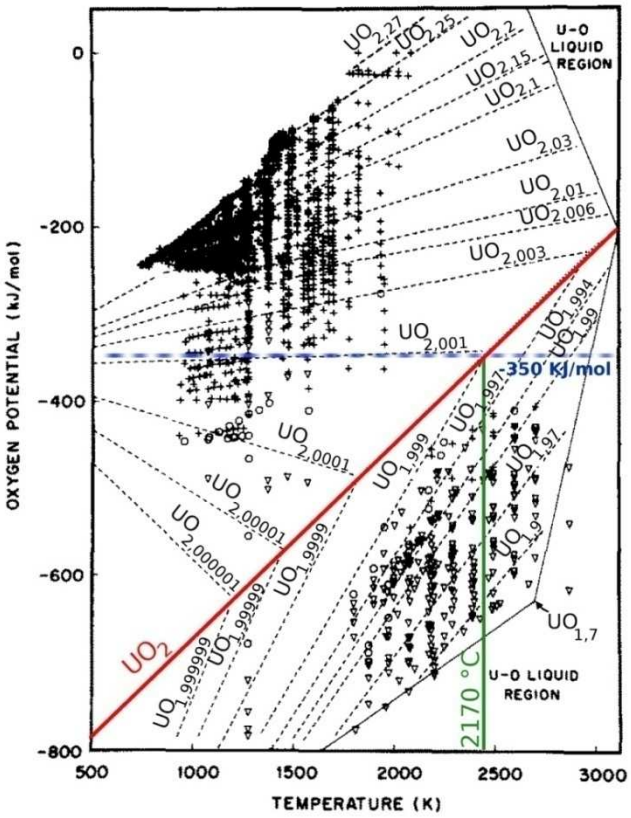


Figure 2-15 : Diagramme d'Ellingham présentant le potentiel oxygène des différentes stœchiométries de $UO_{2\pm x}$ en fonction de la température [LINDEMER 1985]

Le trait rouge représente les conditions de température et de potentiel d'oxygène permettant de maintenir la stœchiométrie UO_2. Si le couple (ΔG_{O_2},*T*) appliqué lors du recuit se trouve au dessus (respectivement en dessous) de cette courbe, une oxydation (respectivement une réduction) de l'échantillon se produit. Les conditions de stabilité des différentes sur ou sous stœchiométries sont marquées par les traits pointillés. Ce diagramme permet donc de déterminer l'état d'oxydation, ou de réduction, du dioxyde d'uranium en fonction du potentiel d'oxygène et de la température des recuits. On notera notamment qu'un potentiel d'oxygène inférieur à -350 kJ.mol^{-1} (trait bleu), maintiendra la stœchiométrie en dessous de rapport O/U ≤ 2,001 jusqu'à une température supérieure de 2170 °C.

Afin de maintenir l'UO_2 proche de la stœchiométrie (rapport O/U ≤ 2,001), il est donc nécessaire de maintenir le potentiel d'oxygène à une valeur inférieure à -350 kJ.mol^{-1}, ce qui peut être réalisé en utilisant un gaz tampon tel que H_2/H_2O ou CO/CO_2 par exemple. Nous avons reporté dans le Tableau 2-4 les conditions de recuit, le potentiel d'oxygène, la température de recuit et le rapport O/U trouvés dans la littérature.

Condition de recuit	Potentiel d'oxygène (kJ.mol^{-1})	T_{recuit}	Rapport O/U correspondant	Référence
He + 8% H_2	De -556 à -391	1400 °C	De 2,000 à 2,005	[UNE 1987]
He + H_2	-370	1600 °C	2,0005	[KIM 2007]
	-250	1600 °C	2,01	[KIM 2007]
Ar + 8% H_2		1700 °C	2,00	[KUTTY 2002]
Vide (1,05x10^{-8} bar)		1700 °C	2,00	[MIEKELEY 1972]

Tableau 2-4 : Conditions de recuits, potentiel d'oxygène et rapport O/U dans différentes expériences

Ce tableau nous indique que l'utilisation d'un gaz noble (He ou Ar) mélangé à du dihydrogène permet le maintien d'un rapport O/U proche de 2,00.

Après avoir présenté les différentes phases d'oxydation de UO_2 et les conditions permettant de maintenir la stœchiométrie, nous présentons une synthèse des effets de l'irradiation sur la structure de ce matériau.

III. Impact de l'irradiation des produits de fission sur la structure de UO_2

Nous avons vu au chapitre 1 que la fission des noyaux d'uranium entraîne la formation de deux produits de fission, l'un léger et l'autre lourd. Les produits de fission lourds et légers sont émis avec une énergie moyenne de respectivement 67 MeV et 95 MeV [MATZKE 1982]. Ils parcourent alors une distance de quelques microns dans le combustible au cours de laquelle ils cèdent leur énergie à la matrice au travers de deux types d'interactions dépendant de l'énergie cinétique des produits de fission : l'interaction électronique ou les chocs balistiques.

III.1. Calcul du pouvoir d'arrêt des produits de fission gazeux dans UO_2

Lorsque l'énergie des produits de fissions est élevée (supérieure à 100 keV.u^{-1} [KHALFAOUI 2003]), les produits de fission sont totalement ionisés. Ils interagissent alors majoritairement avec les électrons contenus dans l'échantillon par interaction coulombienne, transférant ainsi leur énergie aux atomes de la maille UO_2. Afin de quantifier cette perte, on utilisera le pouvoir d'arrêt électronique, noté $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$, représentant l'énergie cinétique perdue suite à des interactions électroniques par unité de longueur d'UO_2 traversée.
A faible énergie, Les produits de fission capturent des électrons et ne perdent plus d'énergie au travers d'interaction coulombienne. Des chocs balistiques ont alors lieu entre les produits de fission et les atomes de la matrice. On parlera alors de pouvoir d'arrêt nucléaire, noté $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$.
La Figure 2-16 présente les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire de UO_2 pour le xénon et le krypton (produits de fission gazeux), calculés à l'aide du logiciel SRIM [ZIEGLER 1985] en fonction de la distance parcourue dans le combustible

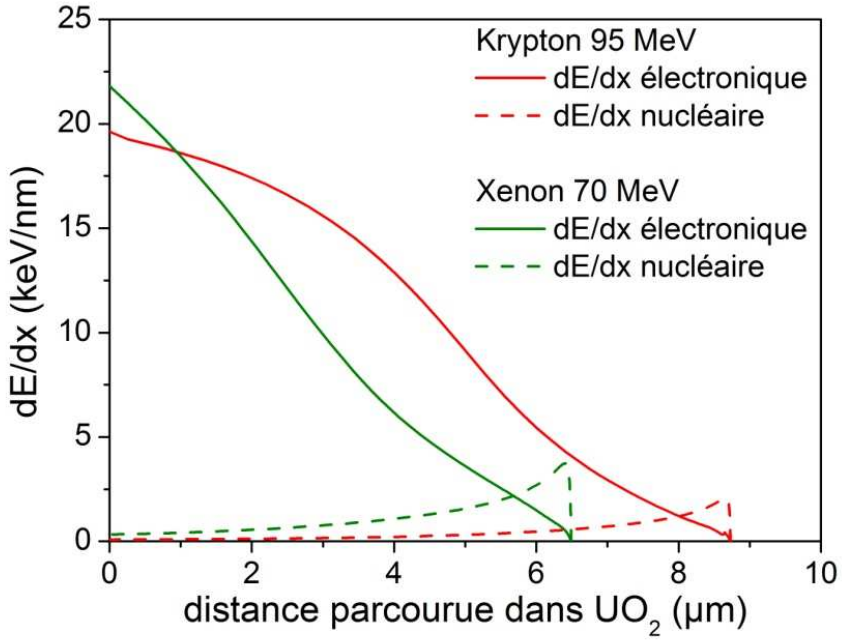


Figure 2-16 : Pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique de UO_2 pour des produits de fission gazeux en fonction de la distance parcourue calculée par le logiciel SRIM.

Les produits de fission xénon et krypton sont émis, lors de la fission avec une énergie d'environ 70 MeV et 95 MeV respectivement. Les calculs SRIM montrent que cela correspond en surface à un pouvoir d'arrêt de 24 keV.nm^{-1} pour le xénon et 19 keV.nm^{-1} pour le krypton. Cette valeur diminue tout le long du parcours du produit de fission. A l'inverse, le pouvoir d'arrêt nucléaire est initialement quasiment nul mais augmente tout le long du parcours jusqu'à atteindre un maximum de dépôt d'énergie quelques nanomètres avant l'arrêt du produit de fission dans la matrice.

III.2. Effet des excitations électroniques sur la microstructure de UO_2

Nogita *et al.* [NOGITA 1999] ont étudié l'impact de l'irradiation avec des ions iode de 100 MeV à la fluence de 2x10^{15} I.cm^{-2} sur des échantillons de UO_2 polycristallins. En surface, le pouvoir d'arrêt de ces ions est de 23 keV.nm^{-1}. Ils ont caractérisé l'évolution de la microstructure à la surface d'un échantillon par MEB. Les modifications engendrées par l'irradiation sont observables sur les clichés de microscopie présentés sur la Figure 2-17. On observe de fortes différences entre la zone non irradiée (Figure 2-17-b) et la zone irradiée (Figure 2-17-c) se traduisant par la formation de cratères et de protubérances à la surface de la partie irradiée de l'échantillon.

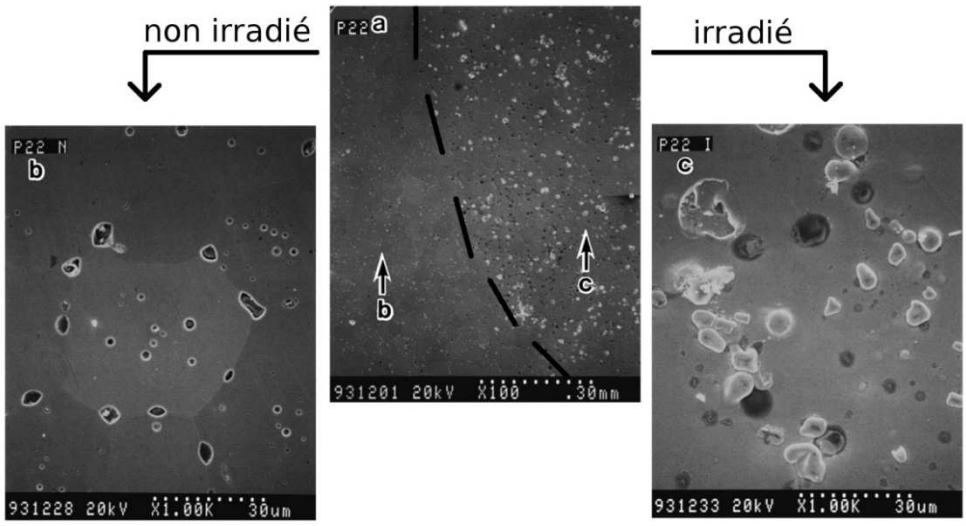


Figure 2-17 : Clichés MEB réalisés sur des échantillons de dioxyde d'uranium. Sur le cliché (a) on observe deux zones distinctes, une zone non irradiée (présentée en b) et une zone irradiée avec des ions iode de 100MeV à la fluence de $2x10^{15}$ I.cm^{-2}(présentée en c) [NOGITA 1999].

Sonoda *et al.* [SONODA 2005] ont irradié des échantillons d'UO_2 avec des ions xénon de 210 MeV à la fluence de $2x10^{11}$ Xe.cm^{-2}. A la surface, le pouvoir d'arrêt électronique est d'environ 32 keV.nm^{-1}. La Figure 2-18 présente un cliché MET obtenu au cours de cette étude.

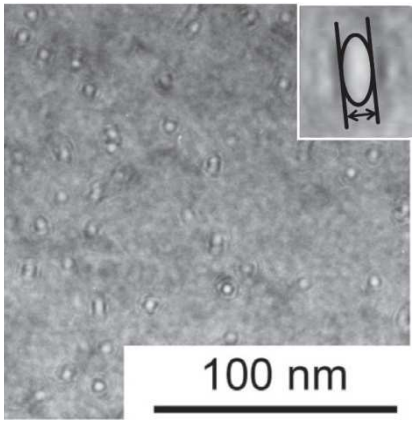


Figure 2-18 : Cliché MET d'un échantillon d'UO_2 irradié avec des ions xénon de 210 MeV à la fluence de $2x10^{11}$Xe.cm^{-2} laissant apparaître la formation de traces de fission [SONODA 2005]

Sur cette figure, on observe la formation de traces de fission à la surface de l'échantillon induites par le passage des ions xénon de haute énergie.

Matzke *et al.* [MATZKE 2000] ont irradié des échantillons de UO_2 avec des ions de nature et d'énergie différentes ce qui a permis de mettre en évidence l'apparition de traces induites par le passage des produits de fission. Ces traces apparaissent seulement au-delà d'une valeur seuil du pouvoir d'arrêt qui est comprise entre 22 keV.nm^{-1} et 29 keV.nm^{-1}.

Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer les modifications induites par l'irradiation avec des ions de haute énergie :

- L'**explosion coulombienne**, à été proposée par Fleischer *et al.* [FLEISCHER 1975].

Ce modèle suppose que l'interaction électronique entraîne une ionisation des atomes se trouvant dans le sillage du produit de fission. Si le temps nécessaire pour que les électrons reviennent vers leurs atomes d'origine est supérieur au temps d'interaction entre les ions créés, les ions créés se repoussent mutuellement

par interaction coulombienne et peuvent ainsi être éjectés hors de leurs sites. Après le passage de l'ion, une zone désordonnée moins dense que le matériau initial subsiste [STANESCU 2004].

- Le modèle de la **pointe thermique** a été initialement proposé par Seith et Koehler [SEITZ 1956] et révisé par Toulemonde *et al*. ([TOULEMONDE 1993], [TOULEMONDE 2012]).

Dans ce modèle, l'échantillon peut être décomposé en deux sous-réseaux distincts, le sous-réseau électronique et le sous-réseau atomique constitué des noyaux et des électrons de valences. L'énergie de l'ion incident est tout d'abord transmise au réseau électronique et entraîne l'augmentation de la température dans ce réseau. Un couplage électron-phonon permet un transfert de l'énergie du réseau électronique vers le réseau atomique. Si l'énergie déposée et le couplage des sous réseaux électronique et nucléaire sont suffisamment élevés pour permettre à la température du réseau ionique d'atteindre la température de fusion du matériau de l'échantillon, des traces de fission sont formées. Le rayon de ces traces dépend du volume entré en fusion.

Des simulations de la pointe thermique ont été réalisées dans le dioxyde d'uranium par Wiss *et al.* [WISS 1997] pour une irradiation avec des ions uranium de 2713MeV (correspondant à un $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ de 60 keV.nm^{-1} en surface). La Figure 2-19, issue de cette étude, présente l'évolution de la température dans le sillage de l'ion uranium en fonction du temps après le passage de l'ion et de la distance radiale par rapport à la trace de l'ion.

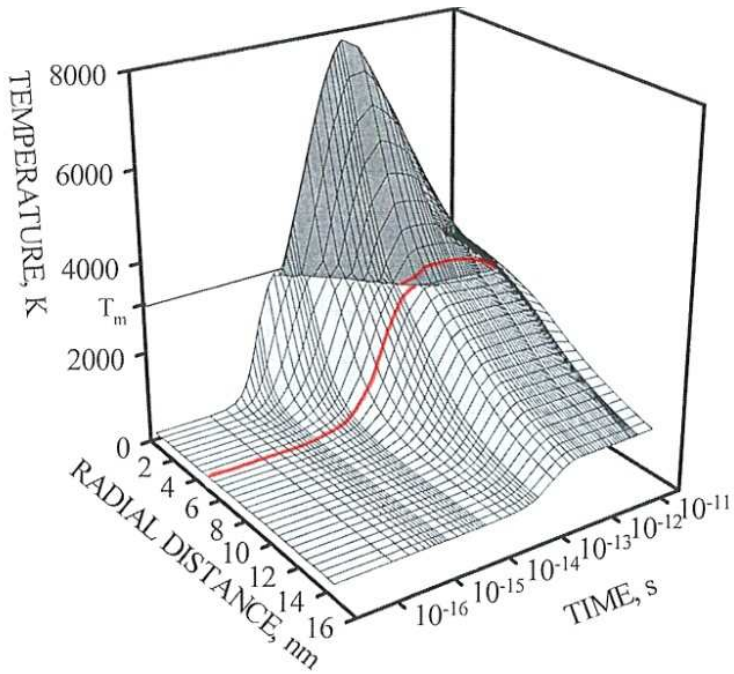


Figure 2-19: Evolution de la température de UO_2 dans le sillage d'un ion U de 2713 MeV en fonction de la distance radiale par rapport à la trace et du temps [WISS 1997]. La température T_m de fusion de UO_2 est indiquée sur l'axe des température.

Sur cette figure, on peut observer une augmentation de la température très brutale entre 10^{-15} et 10^{-13} seconde après le passage de l'ion. Une phase de décroissance de la température peut ensuite être observée jusqu'à 10^{-11} seconde, liée à la diffusion de la chaleur dans le combustible. On notera que la température maximum atteinte est supérieure à la température de fusion de UO_2 (T_m = 2850 °C [HIROSAWA 2011]) dans un rayon d'environ 4 nm autour du passage de l'ion. La similitude entre le diamètre des traces observées expérimentalement et le diamètre de la zone en fusion démontre que les traces sont induites par une fusion localisée et brutale du combustible autour du passage des ions. Ces auteurs ont aussi simulé la pointe thermique créée par une irradiation avec des ions xénon de 170 MeV. Suivant cette simulation, l'irradiation entraînerait l'apparition de traces ayant un rayon d'environ 1 nm.

Desgranges *et al.* [DESGRANGES 2012] ont montré qu'à haute température, la création de polarons a un impact sur l'élévation de la température dans UO_2. Ce sont des quasi-particules constituées d'un électron et de la polarisation qu'il induit dans le matériau dont l'enthalpie de formation est de 2 eV. Selon ces auteurs, l'absence de prise en compte de ces polarons dans le modèle de la pointe thermique entraîne donc une surestimation de la température atteinte dans le sillage des ions.

Afin d'étudier la création du désordre dans UO_2 sous irradiation avec des ions lourds, Garrido *et al.* [GARRIDO 1997] ont irradié des monocristaux d'UO_2 avec des ions xénon de 340 MeV (énergie suffisante pour former des traces de fissions). Ils ont observé par RBS-C une déstructuration d'un ordre de grandeur inférieur aux prévisions théoriques, montrant ainsi la stabilité de la structure cristalline du combustible sous irradiation. Afin d'expliquer cette résistance de UO_2 à l'irradiation, Desgranges *et al.* [DESGRANGES 2012-2] font l'hypothèse que les polarons permettent l'annihilation des défauts créés par l'irradiation. Selon eux, la relaxation de l'énergie contenue dans les polarons (1 µs après le passage de l'ion) se produit après la formation des défauts (100 ns après le passage de l'ion). Cet apport d'énergie permettrait la recombinaison d'une partie des défauts.

III.3. Effet des dégâts balistiques sur la microstructure de UO_2

Au cours de ces interactions, les ions incidents peuvent éjecter des atomes de leur position initiale. C'est l'éjection primaire (Primary Knock-on Atoms, PKA). Les atomes éjectés interagissent à leur tour avec les atomes proches et, si leur énergie est suffisante, ils peuvent déplacer d'autres atomes [STANEK 2003] [LEWIS 1986] constituant ainsi des cascades de collisions. Van Brutzel *et al.* [VAN BRUTZEL 2006] ont étudié ce mécanisme par dynamique moléculaire en simulant l'irradiation d'une structure UO_2 par des ions U de 80 keV. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-20.

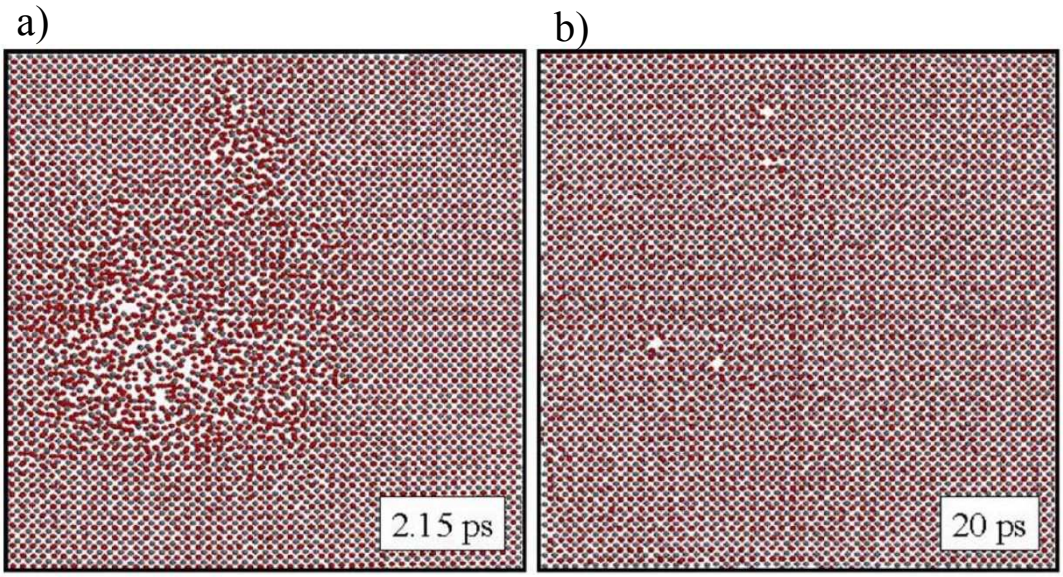


Figure 2-20: Simulation par dynamique moléculaire d'une cascade de collisions induite par un atome d'uranium de 80 keV dans UO_2, (a) 2,15 picosecondes après l'interaction et (b) après le retour à l'équilibre de la matrice 20 picosecondes après l'interaction [VAN BRUTZEL 2006]

On observe, 2,15 picosecondes après la collision initiale, un grand nombre d'atomes déplacés. Après le retour à l'équilibre, 20 picosecondes après l'éjection primaire, on constate une restructuration de la matrice cristalline avec la subsistance de quelques paires de Frenkel.

Garrido *et al.* [GARRIDO 2008] ont étudié l'impact de dégâts balistiques induits par l'irradiation avec des ions xénon de 470 keV. Dans cette étude, des monocristaux d'UO_2 ont été irradiés à différentes fluences puis ont été analysé par RBS-C. Ils ont observé la création d'une couche de défauts dont l'épaisseur et le nombre d'atomes d'uranium déplacés dépend de la fluence d'implantation. La Figure 2-21 présente l'évolution de la fraction maximale d'atomes d'uranium déplacés en fonction du nombre de dpa (Figure 2-21-a) et de la concentration de xénon (Figure 2-21-b).

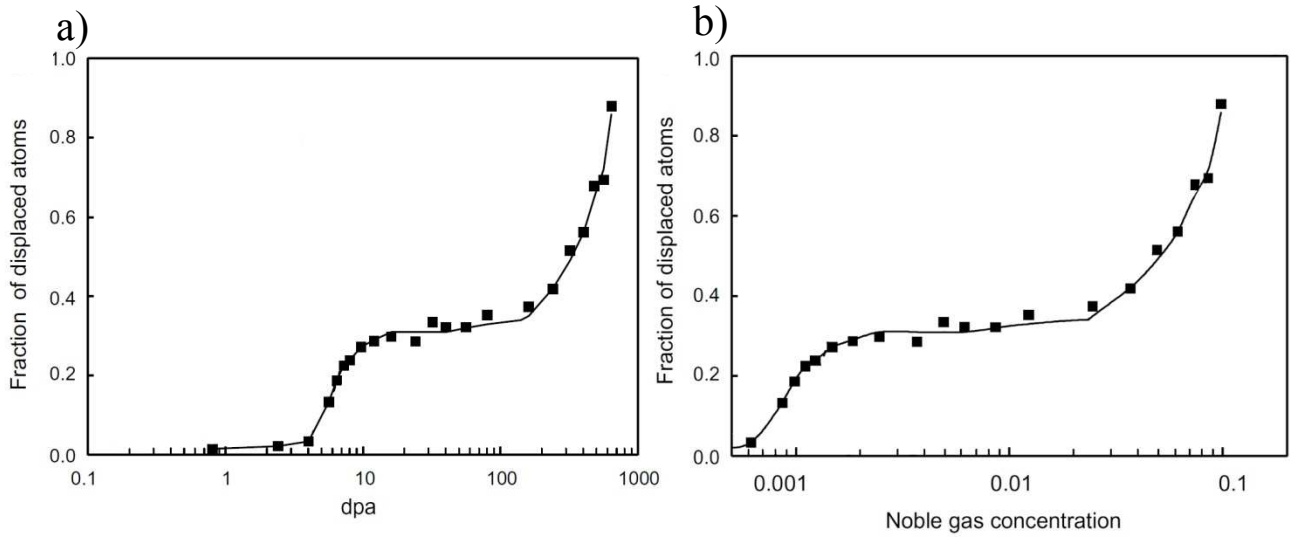


Figure 2-21 : Fraction maximum des atomes d'uranium déplacés lors de l'implantation de monocristaux d'UO_2 avec des ions xénon de 470 keV en fonction, (a) des dpa créés, (b) de la concentration de xénon en fraction atomique [GARRIDO 2008].

Entre 4 dpa et 10 dpa (0,06 - 0,1 % at. de xénon), on observe une augmentation rapide de la fraction d'atomes d'uranium déplacés attribuée à la formation de défauts étendus. Entre 10 dpa et 100 dpa (0,1 – 3 % at. de xénon), on observe une augmentation lente de la fraction d'atomes d'uranium déplacés. Cependant, les auteurs montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche endommagée. Au-delà de 100 dpa (3 % at. de xénon) l'augmentation brutale de la fraction d'atomes d'uranium déplacés est attribuée à la formation de bulles de gaz qui induisent des contraintes mécaniques fortes sur la matrice.

Deux types de modifications structurales peuvent être créés par les produits de fission. La première est induite par l'accumulation de défauts engendrés par les cascades de collision, la seconde est causée par l'accumulation d'éléments étrangers, tel que le xénon dans l'échantillon comme nous allons le présenter dans la partie suivante.

IV. Incorporation et migration du xénon dans UO_2

Après avoir perdu leur énergie cinétique, les produits de fission sont arrêtés dans la matrice. Nous décrirons donc le comportement du xénon, produit de fission gazeux majoritaire, dans le combustible. Nous présenterons tout d'abord les sites d'incorporation dans UO_2 puis les différents mécanismes de migration pour les faibles concentrations de xénon. Nous exposerons ensuite la méthodologie principalement utilisée pour quantifier la migration du xénon et ferons une synthèse des différents résultats accessibles dans la littérature.

IV.1. Sites d'incorporation du xénon dans la matrice

Lors de la fission, les atomes de xénon vont être incorporés dans la matrice, entraînant l'apparition de contraintes. Plusieurs sites différents sont susceptibles de les accueillir. Cependant, l'énergie apportée à la matrice par le xénon incorporé varie fortement en fonction du site d'incorporation. Plusieurs études comme celle de Thompson *et al.* [THOMPSON 2011] montrent par calcul *ab initio* qu'il est énergétiquement favorable pour le xénon de se trouver dans une trilacune formée de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium plutôt qu'en position interstitielle. La Figure 2-22 présente l'énergie d'incorporation de différents atomes de gaz noble soit en position interstitielle, soit inclus dans cette trilacune que Thompson appelle un défaut de Schottky dans son étude.

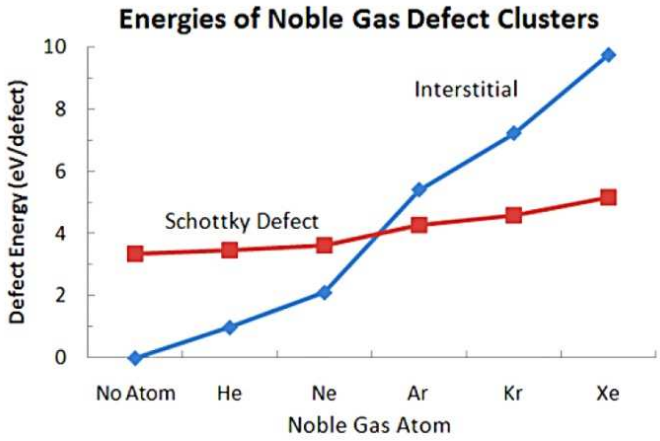


Figure 2-22 : Comparaison de l'énergie d'incorporation des gaz nobles dans la matrice en position interstitielle ou lié à un défaut de Schottky pour différents gaz nobles [THOMPSON 2011].

Cette figure montre que les atomes d'argon, de krypton et de xénon se trouvent préférentiellement associés à des défauts de Schottky, ce qui permet d'abaisser leur énergie par rapport à la position interstitielle. Les atomes d'hélium et de néon sont eux plus stables en position interstitielle, ce qui peut s'expliquer par leur faible taille. D'autres études obtiennent des résultats différents. Suivant les calculs *ab initio* de Brillant *et al.* [BRILLANT 2011], le xénon se trouverait préférentiellement associé à un complexe formé d'une lacune d'uranium et d'une lacune d'oxygène. Des études ont montré que pour le combustible suroxydé UO_{2+x}, le xénon pouvait être associé à une lacune d'uranium seule [CATLOW 1978], [JACKSON 1985]. Dans ces dernières études, la modification du site préférentiel d'incorporation du xénon est induite par une diminution de l'énergie nécessaire à la création de lacunes d'uranium dans le combustible sur-stœchiométrique.

Après avoir présenté les sites d'incorporation du xénon dans UO_2, nous allons décrire quels sont les mécanismes de migration du xénon dans ce matériau.

IV.2. Les mécanismes de migration du xénon dans UO_2

Comme nous l'avons montré au chapitre I, du xénon est relâché hors de la pastille lors du fonctionnement du réacteur, indiquant que les produits de fission sont en mouvement dans le combustible. Nous présenterons tout d'abord les chemins de diffusion du xénon dans UO_2 ainsi que l'impact de différents paramètres (température, irradiation, stœchiométrie, taille de grains) sur la diffusion et sur le relâchement du xénon.

IV.2.a. Chemins de diffusion du xénon dans UO_2

Nous avons vu que le xénon était préférentiellement lié à des défauts lacunaires dans UO_2. Le xénon est susceptible de changer de site d'incorporation s'il possède une énergie, appelé énergie d'activation E_a, lui permettant de parcourir le chemin reliant deux sites d'incorporation adjacents. Cette énergie est fortement influencée par la présence de défauts qui facilitent le changement de sites d'incorporation du xénon. Par exemple, Jackson *et al.* [JACKSON 1985], en faisant l'hypothèse que le xénon diffuse par sauts successifs, ont calculé une énergie d'activation de l'ordre de 2 eV. Yun *et al.* [YUN 2008] proposent le mécanisme présenté sur la Figure 2-23.

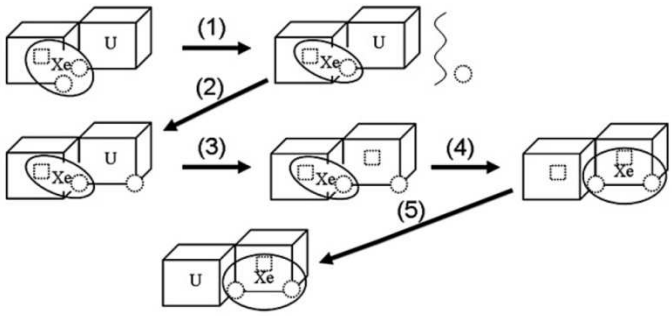


Figure 2-23: Mécanisme de migration assisté par une tri-lacune, proposé par Yun et al. [YUN 2008].

Dans un premier temps, une lacune d'oxygène migre vers un site adjacent (étape 1 et 2). Dans un second temps, une lacune d'uranium est ensuite formée (étape 3), ce qui entraîne la migration du xénon (étape 4) vers le site voisin.
De récentes études utilisant des simulations de dynamique moléculaire [GOVERS 2010] ont montré que la diffusion de xénon dans UO_2 pouvait aussi avoir lieu à l'aide d'une lacune d'uranium, de bi-lacunes (lacune d'uranium + lacune d'oxygène) ou de tétra-lacunes dépendant fortement de la stœchiométrie du matériau. Cette étude montre, au final, qu'au moins une lacune d'uranium est impliquée dans tous les mécanismes de migration du xénon, indépendamment de la sur ou sous-stœchiométrie.

IV.2.b. La diffusion atomique

Au niveau atomique, la diffusion du xénon peut être perçue comme des sauts successifs entre différents sites d'incorporation du xénon dans la structure UO_2. Lorsqu'il existe une différence de concentration en xénon et que les sauts se font de manière équiprobable dans toutes les directions, un flux de xénon apparaît de la zone la plus concentrée vers la zone la moins riche en xénon. La variation temporelle de la concentration de xénon $c(x)$ est décrite par l'équation de Fick :

$$\frac{\partial c(x)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} \qquad \textbf{2-3}$$

Avec D le coefficient de diffusion.

i. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion apparent du xénon dans UO_2

La grande majorité des études cherchant à obtenir un coefficient de diffusion utilisent la même méthodologie : la mesure de la quantité de xénon relâchée hors du combustible soit lors de recuit isotherme, soit lors d'irradiation en réacteur. Le calcul des coefficients de diffusion se fait ensuite par l'intermédiaire du modèle

de Booth [BOOTH 1957]. Ce modèle a été développé pour l'étude de la migration des gaz de fission dans le combustible nucléaire.

Le modèle fournit une solution analytique approchée du relâchement de xénon dans un volume sphérique monocristallin de rayon a lorsque le grain contient une concentration de xénon homogène dans l'ensemble du grain et que la création de xénon est négligeable vis-à-vis de la quantité de xénon initialement présente.

Pour les relâchements inférieurs à 20%, la fraction de gaz relâchée $f\left(=\frac{gaz\ relaché}{gaz\ in\ itial}\right)$ peut être calculée de la manière suivante [BOOTH 1957] :

$$f = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \times \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \qquad \textbf{2-4}$$

Avec a le rayon de la sphère équivalente.

Dans un échantillon polycristallin, ce rayon est choisi comme le rayon moyen des grains dans l'échantillon considéré. Il est parfois remplacé par le rapport S/V de l'échantillon avec S la surface spécifique (en contact avec l'extérieur) et V le volume de l'échantillon, ce qui permet de prendre en compte le fait que le relâchement se produit uniquement lorsque que le xénon atteint une surface libre et pas automatiquement un joint de grain.

Une méthode couramment utilisée pour déterminer la fraction de gaz relâché consiste à mesurer les gammas émis lors des désintégrations des isotopes radioactifs. Cependant, pour les éléments radioactifs ayant une durée de vie comparable aux durées d'expériences, on observe une dépendance de la fraction relâchée vis-à-vis de la durée de vie de l'élément étudié. Dans certains cas, il peut être aussi nécessaire de prendre en compte l'impact des précurseurs sur la fraction de relâchement de l'élément étudié. Ces effets peuvent être pris en compte en calculant la fraction relâchée par la formule [TURNBULL 2010] :

$$f_i = \left(\frac{S}{V}\right) \times \sqrt{\frac{\alpha_i D}{\lambda_i}} \qquad \textbf{2-5}$$

Ou λ_i est la constante de désintégration de l'élément étudié, et α_i un paramètre dépendant des précurseurs de l'élément étudié.

Suite aux mesures de la fraction de gaz relâchée, un traitement en deux étapes permet d'obtenir le coefficient de diffusion :

- Tout d'abord, un coefficient de diffusion normalisé D_{norm} défini tel que $D_{norm} = {}^{D}/_{a^2}$ ou $D_{norm} = {}^{D}/_{\left({}^{S}/_{V}\right)^2}$ est déduit des mesures effectuées.
- Le coefficient de diffusion D est alors calculé en utilisant, soit le rapport S/V des échantillons (ex. [TURNBULL 1982]), soit le rayon moyen des grains a (ex. [BAGGER 1994]).

L'application de ce modèle permet le calcul d'un coefficient de diffusion apparent ce qui revient à considérer que l'intégralité du relâchement calculé est induit par la diffusion atomique du xénon.

IV.2.c. Diffusion du xénon dans UO_2 assistée par l'irradiation et la température

i. Coefficient de diffusion apparent en fonction de la température.

La diffusion est un processus thermiquement activé, c'est à dire que l'énergie nécessaire au saut atomique est apportée par l'agitation thermique de la matrice. Plus la température est élevée, plus le changement de site de l'atome de xénon sera fréquent. L'irradiation, par le biais des chocs balistiques, induisent la création de lacunes et d'amas de lacunes en plus de celles induites par la température. Ces défauts supplémentaires abaissent l'énergie nécessaire au saut du xénon de site en site.

La Figure 2-24 présente le coefficient de diffusion du xénon dans UO_2 en fonction de la température lors d'irradiations dans le réacteur de recherche DIDO à un flux de neutrons constant de $4x10^{16}$ neutrons $m^{-2}s^{-1}$ [TURNBULL 1982].

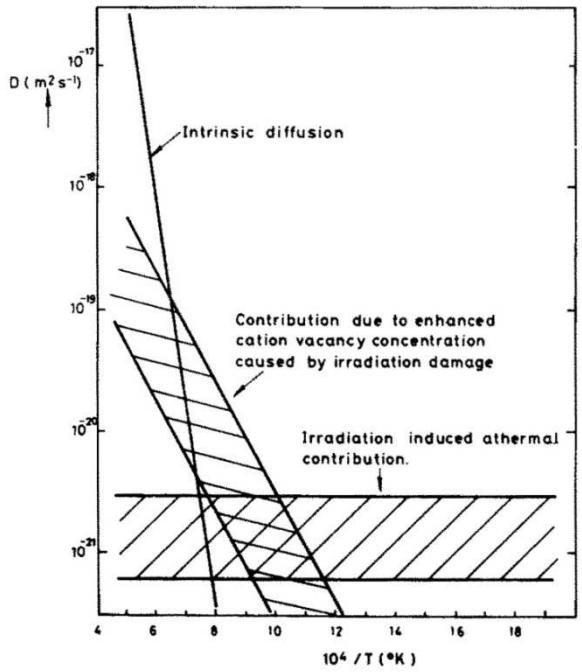


Figure 2-24: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans UO_2 [TURNBULL 1982]. La figure montre trois composantes différentes : une composante purement thermique, une composante liée à l'irradiation et une composante liée à la production de défauts par l'irradiation, mais thermiquement activée.

Sur cette figure, on observe trois composantes au coefficient de diffusion :

- Pour les températures supérieures à 1400°C, le mécanisme de diffusion est **purement thermique**. Dans ce cas, la température est à l'origine de la très grande majorité des défauts. Le coefficient de diffusion peut être décrit par une loi d'Arrhenius définissant un coefficient de diffusion D_1 tel que

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \qquad \textbf{2-6}$$

  Dans cette équation, E_1 représente l'énergie d'activation de la diffusion purement thermique, k_B la constante de Boltzmann ($8{,}63\times10^{-5} eV.K^{-1}$) et T la température en Kelvin. Au niveau atomique, le facteur D_0 peut être relié à la fréquence d'oscillation du xénon autour de sa position d'équilibre. Le

facteur $\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)$ est proportionnel à la probabilité qu'une oscillation entraine un saut atomique du xénon vers un site adjacent.

- Pour les températures comprises entre 800°C et 1400°C, le xénon est mobile sous l'effet de la température, mais utilise les lacunes créées par l'irradiation pour migrer. C'est la **diffusion assistée par l'irradiation.** Pour ce mécanisme, une formule analytique du coefficient de diffusion appelé D_2 peut être déterminée par l'équation 2-7:

$$D_2 = 6{,}64\times10^{-25}\times\sqrt{\dot{F}}\times\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \qquad \textbf{2-7}$$

E_2 correspond à l'énergie d'activation nécessaire à cette migration (plus faible que l'énergie d'activation purement thermique puisque les défauts sont créés par l'irradiation), et $\dot{F}$ le taux de fission en fission m^{-3} s^{-1}.

- Enfin, pour les températures inférieures à 800 °C, les mécanismes de migration sont principalement dus aux cascades de collisions et aux éjections des atomes de leurs sites, induites par les produits de fission lors de l'irradiation. Il s'agit de la **diffusion athermique.** Ce mécanisme peut être modélisé par un coefficient de diffusion D_3 tel que :

$$D_3 = a\times\dot{F} \qquad \textbf{2-8}$$

Dans cette équation, $\dot{F}$ correspond au taux de fission en fission m^{-3} s^{-1} et a un paramètre déduit de manière empirique par Turnbull *et al.* ayant pour valeur 2×10^{-40} m^5 [TURNBULL 1982].

Le coefficient de diffusion apparent D est alors défini globalement par l'équation 2-9 :

$$D = D_1 + D_2 + D_3 \qquad \textbf{2-9}$$

Ce coefficient de diffusion D est fréquemment utilisé dans les codes thermomécaniques tel que COPERNIC 2 [BERNARD 2002], MARGARET [NOIROT 2011] ou encore TRANSURANUS [VAN UFFELEN 2011] (sans le terme D_3, qui n'a pas d'effet visible sur le gaz radioactif).

ii. Impact de la fluence d'irradiation sur la diffusion du xénon dans UO_2

Des études effectuées par MacEwan *et al.* [MACEWAN 1964] montrent que la valeur du coefficient de diffusion du xénon dans UO_2 dépend de l'endommagement du matériau. Dans ces études, deux types d'échantillons ont été irradiés à des températures inférieures à 650°C : des échantillons monocristallins et des échantillons frittés (polycristallins). Le coefficient de diffusion apparent du xénon a été déterminé au cours de recuits post irradiation à 1400 °C pour chaque type d'échantillons irradiés à différentes fluences. Les résultats, présentés sur la Figure 2-25, montrent une diminution des coefficients de diffusion apparents de plusieurs ordres de grandeur lors de l'augmentation de la fluence d'irradiation.

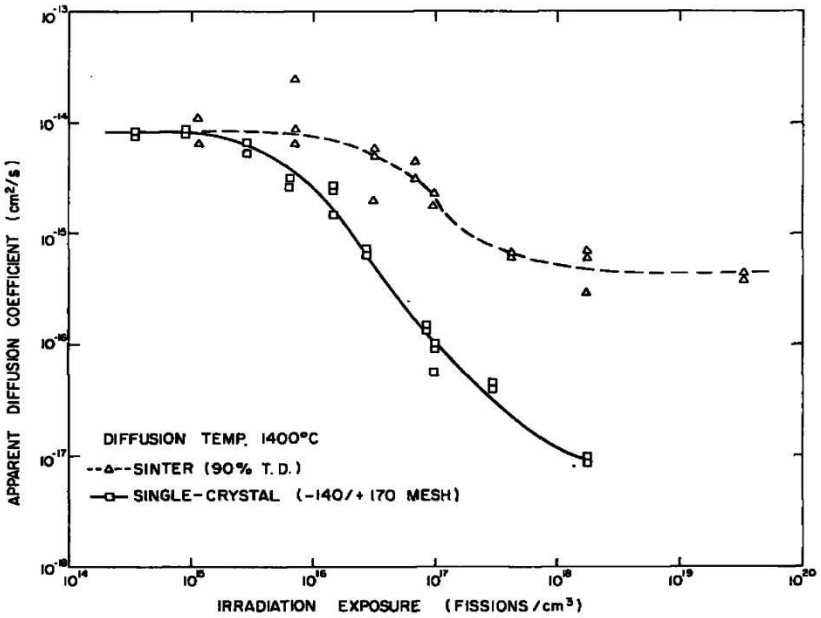


Figure 2-25: Variation du coefficient de diffusion apparent en fonction de la fluence d'irradiation pour des échantillons polycristallins (Δ) ou monocristallins (□) [MACEWAN 1964]

Cette diminution est bien plus marquée pour les échantillons monocristallins. Ce résultat peut être expliqué par la présence de deux types de pièges : les porosités fermées présentes avant l'irradiation des échantillons et des regroupements de lacunes causés par l'irradiation. En accord avec MacEwan, Kaimal *et al.* [KAIMAL 1989] ont déterminé que la fraction de gaz piégé dans du combustible irradié à 10^{18} fission cm^{-3} est proche de 85% pour les températures inférieures à 1300°C. Au delà de cette température, une diminution de 10 % de la fraction piégée a été observée.

IV.2.d. Influence de la microstructure sur la migration du xénon dans UO_2

i. Influence de la taille de grain

Les études menées par Yuda *et al.* [YUDA 1997] ont montré l'influence de la taille des grains d'UO_2 sur le relâchement des produits de fission gazeux. La Figure 2-26 compare l'évolution de la pression, au cours de l'irradiation en réacteur à une puissance linéique comprise entre 30 et 40 $kW.m^{-1}$, dans un crayon contenant des pastilles avec une taille de grain standard (9 µm) à celle mesurée dans un crayon contenant des pastilles à gros grains (51 µm) obtenues sans dopant.

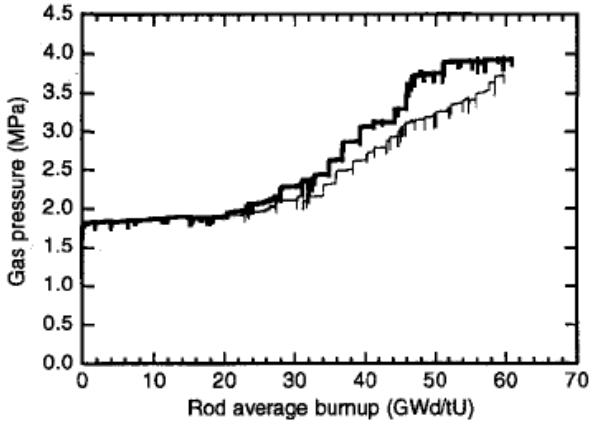


Figure 2-26 : Pressions mesurées dans les crayons contenant du combustible non dopé ayant une taille de grain classique (9 µm, trait épais) et grande (51 µm, trait fin) [YUDA 1997]

On observe une augmentation de la pression interne des crayons de 1,7 MPa au début de l'irradiation jusqu'à 4 MPa suite à une utilisation jusqu'à un taux de combustion de 60 GWj.tM^{-1}. Cette augmentation est attribuée à un relâchement de produit de fission gazeux. Les résultats montrent :

- Une pression stable en dessous d'un taux de combustion de 20 GWj.tM^{-1} pour les deux types de grains. Ceci implique qu'un faible relâchement de produits de fission gazeux se produit en dessous de ce taux de combustion.
- Une pression inférieure dans le crayon contenant les pastilles à gros grains par rapport à celle contenant des pastilles standards. Ceci indique une meilleure rétention des produits de fission gazeux des pastilles à gros grains.
- Pour les taux de combustion supérieurs à 50 GWj.tM^{-1}, on observe une pression constante dans la gaine contenant les pastilles de taille de grains standard attribué à une interaction mécanique de la gaine et de la pastille empêchant le relâchement des gaz de fission.

Après irradiation, les échantillons ont subi un recuit à 1800°C pendant 5 h durant lequel la quantité de gaz relâchée a été mesurée. Ces études montrent la meilleure rétention des produits de fission lors des recuits post irradiation pour le combustible ayant une taille de grain supérieure.

ii. Influence de la stœchiométrie de $UO_{2\pm x}$

Nous avons vu précédemment que l'oxydation entraînait des modifications structurales du combustible et pouvait modifier le site d'incorporation préférentiel du xénon. Celui-ci se trouve lié à une lacune d'uranium dans le cas d'échantillons sur-stœchiométriques. Les résultats d'une étude réalisée par Miekeley *et al.* [MIEKELEY 1972] ayant permis de mettre en évidence l'impact de la stœchiométrie sur la mobilité du xénon sont présentés sur la Figure 2-27. Cette figure représente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour plusieurs stœchiométries $UO_{2\pm x}$.

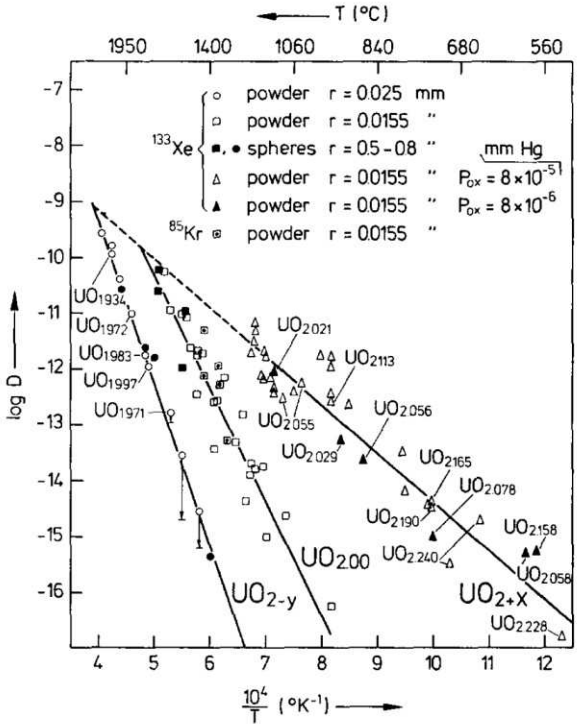


Figure 2-27 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans UO_2 pour plusieurs stœchiométries [MIEKELEY 1972].

On observe une augmentation significative du coefficient de diffusion pour le combustible sur-stœchiométrique et une diminution pour le combustible sous-stœchiométrique. Cette étude montre donc que seule la nature sur-stœchiométrique ou sous-stœchiométrique du combustible a une influence sur le coefficient de diffusion, sans que des modifications significatives soient observables en fonction du rapport O/U. Nous avons vu précédemment qu'au moins une lacune d'uranium était nécessaire à la migration du xénon. Les variations dans l'énergie de migration du xénon peuvent donc s'expliquer par la modification de l'énergie de formation des lacunes d'uranium.

Nous venons de présenter les différents mécanismes de migration du xénon et l'influence de plusieurs paramètres sur la diffusion apparente. Nous allons maintenant présenter une synthèse des différents coefficients de diffusion publiés dans la littérature.

IV.3. Principaux résultats expérimentaux des coefficients de diffusion apparents du xénon dans UO_2

Afin de déterminer le coefficient de diffusion du xénon dans UO_2, deux types d'études peuvent être réalisées :

- Des études sur des pastilles de combustible pendant ou après une irradiation dans un réacteur nucléaire civil ou dans un réacteur d'essais. Dans ces expériences, le xénon est généré par la fission de ^{235}U de manière homogène dans l'échantillon. On distinguera les expériences réalisées au cours du fonctionnement du réacteur (*"in pile experiment"*) de celles nécessitant des recuits post irradiation (*"out of pile experiment"*). Les premières permettent d'étudier simultanément l'influence d'un ensemble de contraintes présentes en réacteur (variation de puissance, irradiation neutronique, impact des produits de fission, influence de la température, …) alors que les secondes se focalisent sur l'influence de la température.

- Des études sur des pastilles non irradiées dans lesquelles le xénon n'est pas produit par la fission de l'uranium de l'échantillon mais implanté dans des échantillons. Des ions xénon énergétiques pénètrent ainsi dans l'échantillon et entraînent une répartition du xénon non homogène. Ce type d'expériences entraîne aussi l'apparition d'une concentration non homogène de défauts.

IV.3.a. Détermination du coefficient de diffusion du xénon dans UO_2 irradié en réacteur

i. Analyse post irradiation (« out pile experiment »)

Après irradiation dans un réacteur de recherche ou civil, le combustible est placé dans un four pour subir un recuit. Au cours de recuits à différentes températures, la fraction de xénon relâchée est mesurée. En illustration, la Figure 2-28, qui présente l'évolution de la fraction de gaz relâchée en fonction de la racine carrée du temps, est issue d'une étude de Zacharie *et al.* [ZACHARIE 1998].

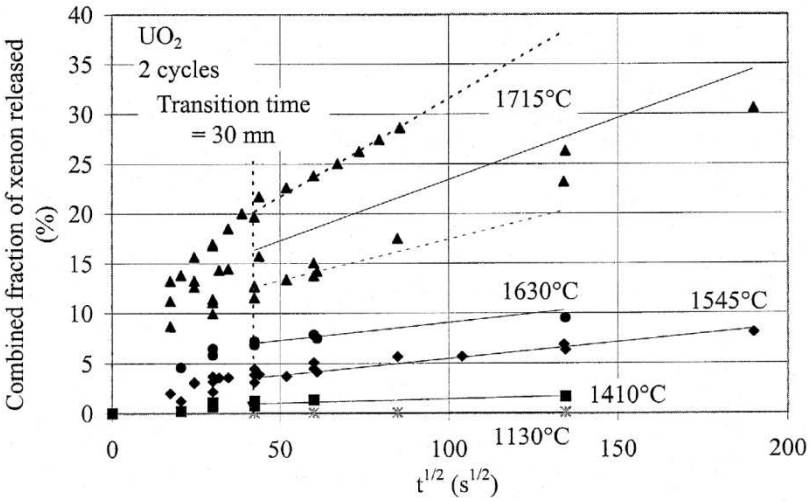


Figure 2-28 : Taux de relâchement de xénon obtenus lors de recuits de combustible irradié pendant 2 cycles en réacteur (taux de combustion de 25GWj.tM^{-1}) pour différentes températures [ZACHARIE 1998]

Les auteurs observent dans un premier temps un relâchement rapide, qui ne peut pas être décrit par le modèle de Booth, puis, dans un second temps une phase de diffusion avec une évolution linéaire de la fraction relâchée avec la racine carrée du temps. Suivant le modèle de Booth [BOOTH 1957] (cf. IV.2.b. i.), le coefficient directeur de ces droites est proportionnel aux coefficients de diffusion. Les mesures sont réalisées pour plusieurs températures ce qui permet de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) décrivant l'évolution du coefficient de diffusion apparent en fonction de la température (relation 2-6). De manière générale, on distingue deux types de conditions expérimentales :

- **longues irradiations en réacteur pour produire une quantité importante de xénon et de produits de fission**. Un exemple est l'étude de Zacharie [ZACHARIE 1997] qui a recuit du combustible irradié en réacteur commercial jusqu'à un taux de combustion de 23 GWj.tM^{-1}. Les coefficients de diffusion calculés ont permis de déterminer une énergie d'activation de 4,6 eV.at^{-1} et un coefficient pré-exponentiel de 8x10^{-3} cm².s^{-1}. Kim et al. [KIM 2007] ont cherché à observer l'influence de la présence de produits de fission sur la diffusion du xénon en utilisant du combustible SIMFUEL. Dans ce combustible, les espèces chimiques produites lors de la fission ont été incorporées lors de la fabrication. Cet échantillon a une composition chimique équivalente à un combustible utilisé jusqu'à un taux de combustion de 27 GWj.tM^{-1} (hors xénon) sans avoir subi d'irradiation. Il a ensuite été irradié à faible dose (0,1 MWj.tM^{-1}), ce qui a permis de déterminer une énergie d'activation de 2,35 eV.at^{-1} et un facteur pré-exponentiel de 2x10^{-3} cm².s^{-1}.

- **des irradiations de courte durée dans un réacteur de recherche**. De par la faible quantité de xénon, de défauts créés et la faible quantité de produits de fission pouvant influencer les mécanismes de migration, ces expériences sont susceptibles de mettre en évidence les mécanismes de diffusion atomique du xénon tels ceux prédits par calcul *ab initio* [YUN 2008]. De telles expériences ont été réalisées par Miekeley *et al.* [MIEKELEY 1972] en irradiant le combustible jusqu'à un taux de combustion de 0,3 MWj.tM^{-1}. A partir de ces mesures, une énergie d'activation de 3,9 eV.at^{-1} et un facteur pré-exponentiel variant de 5x10^{-2} à 5 cm².s^{-1} sont déduits. Kaimal *et al.* [KAIMAL 1989] ont irradié du combustible jusqu'au taux de combustion de 40 MWj.tM^{-1} et ont mesuré une énergie d'activation de 3,3 eV.at^{-1} et un facteur pré-exponentiel de 1,5x10^{-6} cm².s^{-1}. Prussin *et al.* [PRUSSIN

1988] ont effectué des mesures sur du combustible irradié pour atteindre une concentration de xénon de l'ordre de 10^{-9} % at. et obtiennent une énergie d'activation de 6,7 eV.at^{-1} sans déterminer de facteur pré-exponentiel. Une *et al.* [UNE 1987] ont irradié du combustible dans le réacteur JRR-4 du JAERI jusqu'à un taux de combustion d'environ 4 MWj.tM^{-1} et obtiennent une énergie d'activation de 2,75 eV.at^{-1} et un facteur pré-exponentiel de $4x10^{-8}$ cm².s^{-1}.

On peut donc observer de fortes variations des énergies d'activations mesurées (jusqu'à un facteur 2) qui ne présentent pas de corrélation évidente avec le taux de combustion du combustible utilisé. Les facteurs pré-exponentiels calculés varient de plusieurs ordres de grandeur. Ceci peut s'expliquer par le traitement mathématique utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion apparent (relation 2-4 ou relation 2-5) et démontre la difficulté de la détermination d'un coefficient de diffusion en utilisant le modèle de Booth au cours de recuits post irradiation.

ii. Mesures en réacteur (« in pile experiment »).

Les mesures de relâchement peuvent aussi être réalisées en réacteur de recherche et permettent ainsi de tenir directement compte des effets de l'irradiation. Le xénon radioactif relâché hors des pastilles est détecté grâce à ses rayonnements caractéristiques. Ce type d'expériences a été réalisé par Bagger *et al.* [BAGGER 1994] dans le réacteur de recherche danois Risø dans le but d'étudier l'influence des transitoires de puissance sur le relâchement des produits de fission gazeux. Lors de cette expérience, du combustible, préalablement irradié en réacteur commercial, subit une irradiation à forte puissance linéique (entre 35 et 42 kW.m^{-1}) correspondant à des températures comprises entre 1450 et 1750 °C. Les mesures réalisées montrent que la diffusion du xénon est thermiquement activée avec une énergie d'activation de 1,9 eV et un facteur pré-exponentiel de $1,9x10^{-8}$ cm².s^{-1}. On retiendra que cette énergie d'activation est plus faible que celle obtenue sur du combustible irradié puis recuit, entraînant une moins forte dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la température.
De même Amaya *et al.* [AMAYA 2010] ont pu effectuer des expériences dans le réacteur de recherche Halden en analysant le gaz émis au cours de l'irradiation. Ces mesures permettent de déduire le rapport S/V du combustible à chaque instant et le coefficient de diffusion du xénon. Les résultats (présentés sur la Figure 2-29) montrent de grandes dispersions des valeurs de coefficient de diffusion (D variant de 10^{-19} à 10^{-14} $cm^2.s^{-1}$) sans mettre en évidence l'impact du taux de combustion.

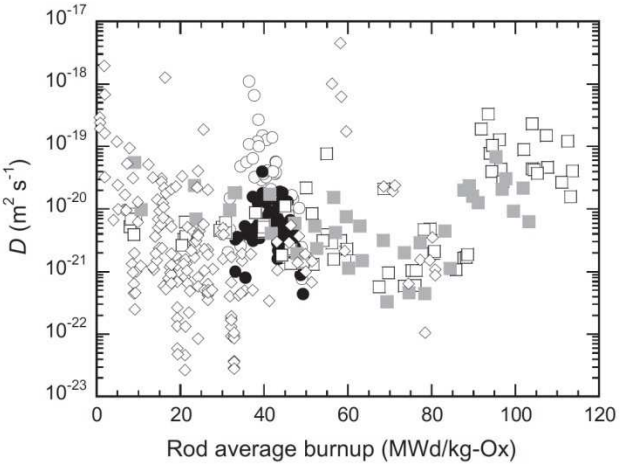


Figure 2-29 : Coefficients de diffusion obtenus par M. Amaya et al. [AMAYA 2010] à partir des mesures de relâchement dans le réacteur de recherche Halden. Les résultats obtenus pour plusieurs assemblages différents sont représentés sur le même graphique par des symboles différents.

IV.3.b. Détermination du coefficient de diffusion du xénon dans des échantillons implantés

Quelques études ont été réalisées en introduisant du xénon dans du combustible non irradié. Carter *et al.* [CARTER 1972] ont placé un échantillon monocristallin d'oxyde d'uranium appauvri entre des feuilles d'uranium métal enrichi à 90% en ^{235}U. L'ensemble a ensuite été irradié sous vide. Les fissions produites à la surface des feuilles d'uranium ont entraîné une pénétration des produits de fission dans l'échantillon qui a ensuite été recuit en mesurant la fraction de gaz relâché en fonction du temps. Ceci permet la détermination d'une énergie d'activation de 4,78 $eV.at^{-1}$ et un coefficient pré-exponentiel de $2{,}9x10^{3}$ $cm^2.s^{-1}$. Matzke [MATZKE 1966] a implanté du xénon de 40 keV à la fluence de $8x10^{10}$ $Xe.cm^{-2}$ dans des échantillons d'UO_2, conduisant à une concentration maximum de $5x10^{-5}$ % at. Des recuits post implantation entre 800 et 1750°C ont permis de déduire une énergie d'activation de 3,8 $eV.at^{-1}$ sans permettre la détermination du coefficient pré-exponentiel. Michel [MICHEL 2011] a implanté des échantillons en xénon à la fluence de 10^{12} $Xe.cm^{-2}$ à l'énergie de 400 keV (concentration de xénon maximum de 10^{-4} % at.) puis les a recuits entre 1150 et 1350 °C. En mesurant la fraction relâchée en fonction du temps de recuit, elle a déterminé une énergie d'activation de 3,1 $eV.at^{-1}$ et un coefficient pré exponentiel de $2{,}0x10^{-11}$ $cm^2.s^{-1}$.
Une faible quantité de xénon a été introduite dans les échantillons au cours de ces trois expériences afin de se rapprocher des conditions de diffusion atomique (peu de défauts créés par l'implantation, peu de piégeage possible). Malgré des conditions proches, les énergies d'activation calculées varient de près de 50% et les coefficients pré exponentiel mesurés par Michel et Carter *et al.* varient de plusieurs ordres de grandeurs.

IV.3.c. Bilan

L'ensemble des études que nous avons présentées ont déterminées un coefficient de diffusion du xénon apparent à partir de mesures de la fraction de gaz relâché. Ce coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius. L'ensemble des résultats de ces études sont récapitulés dans le Tableau 2-5 en indiquant le rayon de la sphère équivalente a lorsque le modèle de Booth a été utilisé.

Référence biblio-graphique	Type de combustible utilisé	Type d'expérience	Quantité de xénon initialement présent (% $at.$)	Facteur pré exponentiel D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	Energie d'activation E_a ($eV.at^{-1}$)	Rayon de la sphère équivalant utilisé
[KIM 2007]	SIMFUEL simulant un combustible irradié à 27GWj.tM^{-1} irradié jusqu'à 0,1MWj.tM^{-1}	Relâchement post irradiation	1×10^{-6}	$2{,}0\times10^{-7}$	2,3	$1mm$
[ZACHARIE 1997]	UO_2 irradié jusqu'à 25GWj.tM^{-1}	Relâchement post irradiation	$2{,}3\times10^{-1}$	$5{,}3\times10^{-5}$	4,6	4,7µm
[BAGGER 1994]	UO_2 irradié jusqu'à ~40 GWj.tM^{-1}	Relâchement lors de transitoire de puissance	$4{,}5\times10^{-1}$	$1{,}9\times10^{-8}$ - $2{,}5\times10^{-9}$	1,9	$3\mu m$
[UNE 1987]	UO_2 irradié à 4MWj.tM^{-1}	Relâchement post irradiation	$4{,}3\times10^{-5}$	4×10^{-8}	2,7	$2-5\mu m$ En fonction de la température
[PRUSSIN 1988]	Combustible irradié de 0,3Wj.tM^{-1} à 3Wj.tM^{-1}	Relâchement post irradiation	$3{,}6\times10^{-9}$ ~$3{,}6\times10^{-8}$		6,8	Calcul seulement D/a^2

[KAIMAL 1989]	UO_2 irradié à 40MWj.tM^{-1}	Relâchement post irradiation	$3{,}6\times10^{-4}$	$1{,}35\times10^{-10}$	3,3	$7{,}9\ \mu m$
[MIEKELEY 1972]	UO_2 irradié de 0,03 MWj.tM^{-1} à 0,3 MWj.tM^{-1}	Relâchement post irradiation	$3{,}6\times10^{-7}$ $\sim3{,}6$ $\times10^{-6}$	$5-5\times10^{-2}$	3,9	$15-25\ \mu m$
[MICHEL 2012]	UO_2 implanté à la fluence de 10^{12} Xe.cm^{-2}	Relâchement post implantation	$1{,}4\times10^{-4}$	$2{,}0\times10^{-11}$	3,1	
[CARTER 1972]	UO_2 implanté en produit de fission ($3\text{x}10^{12}$ FP.cm^{-2})	Relâchement post implantation	$3{,}4\times10^{-8}$	$2{,}8\times10^{3}$	4,8	
[MATZKE 1966]	UO_2 implanté à la fluence de $8\text{x}10^{10}$ Xe.cm^{-2}	Relâchement post implantation	5×10^{-5}		3,8	

Tableau 2-5: Récapitulatif des différents coefficients de diffusion apparents du xénon dans UO_2 obtenus dans la littérature. La dernière colonne donne le rayon moyen utilisé pour calculer le coefficient de diffusion apparent

L'ensemble des études montre de grandes variations du coefficient de diffusion aussi bien au niveau de l'énergie d'activation (variant de 1,9 à 6,8 eV) qu'au niveau du facteur pré-exponentiel (variant de $2\text{x}10^{-11}$ à $2{,}8\text{x}10^{3}$ cm².s^{-1}). On notera que même lorsque les concentrations de xénon sont proches, des variations sont toujours observables (par exemple en comparant Kim et Mickeley)

La Figure 2-30 synthétise les coefficients de diffusion apparents mesurés en fonction de l'inverse de la température. Les domaines de température dans lesquels les analyses ont été réalisées sont représentés en traits pleins et les extrapolations hors de ces domaines sont en pointillés.

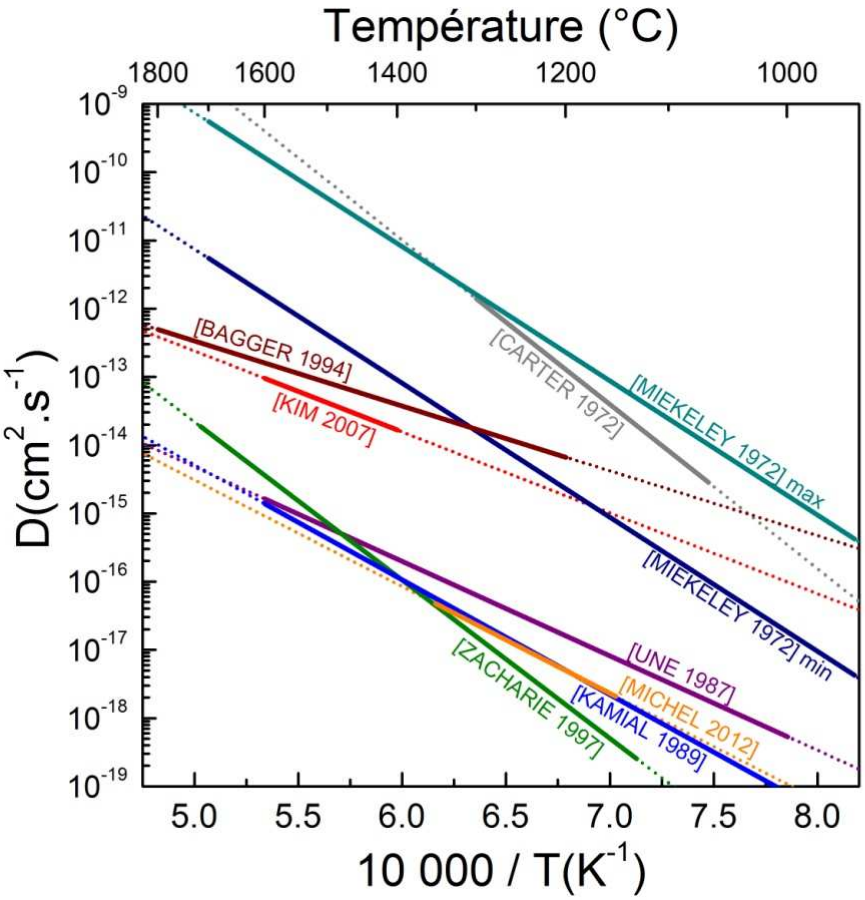


Figure 2-30 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion apparente du xénon dans UO_2.

Nous venons donc de présenter la méthodologie classique permettant la détermination du coefficient de diffusion apparent du xénon. La majorité des études présentées cherchent à déterminer un coefficient de diffusion atomique en introduisant de faibles quantités de xénon (à l'exception de Zacharie et Bagger). Cependant, dans les conditions réacteurs, le xénon est présent à plus forte concentration. Des bulles de xénon peuvent se former et ainsi diminuer sa mobilité dans le combustible comme nous allons maintenant le voir.

V. Formation et migration des bulles de xénon dans UO_2

Les études de caractérisation de UO_2 irradié ont montré la formation de bulles de xénon dans le combustible. Deux types de bulles ont été observés : des bulles intragranulaires à l'intérieur des grains (présentées sur la Figure 2-31-a) et les bulles intergranulaires se formant aux joints de grains (présentées sur Figure 2-31-b) de taille généralement supérieure. Le cliché MEB présenté sur la Figure 2-31-b a été obtenu par fracturation d'un échantillon et toutes les bulles observées sont des bulles intergranulaires.

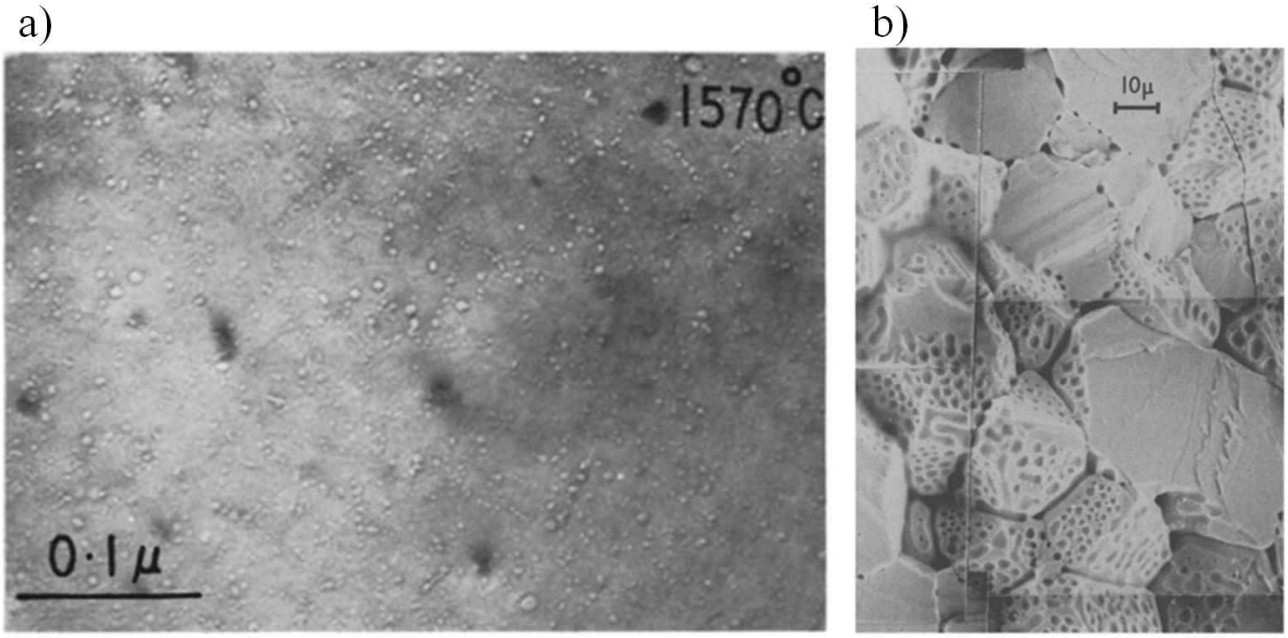


Figure 2-31 : a) Cliché MET d'UO_2 irradié jusqu'à 1,5 GWj/tM en réacteur à 1570°C [CORNELL 1971] b) Cliché MEB d'UO_2 irradié en réacteur jusqu'à 1,2 GWj/tM à 1750°C [TUCKER 1978]

Cette section est divisée en deux parties traitant de la nucléation, de la migration et de la remise en solution des bulles intragranulaires pour la première partie et des bulles intergranulaires pour la seconde partie.

V.1. Bulles intragranulaires

V.1.a. La nucléation des bulles intragranulaires

La formation de ces bulles peut être expliquée par le large rayon atomique du xénon (2,25 Å) [YUN 2009] comparé au rayon de Wigner-Seitz (représentatif du volume occupé par les ions) de U^{4+} (1,58 Å) [IWASAWA 2006] et de O^{2-} (0,82 Å) [IWASAWA 2006]. Ceci entraîne une faible solubilité du xénon dans le combustible. En conséquence, lorsque les atomes de xénon sont éparpillés dans le combustible (Figure 2-32 (a)), de

nombreuses contraintes sont générées. Ces dernières sont fortement réduites lorsque les atomes de xénon se rassemblent sous forme de bulles (Figure 2-32 (b)).

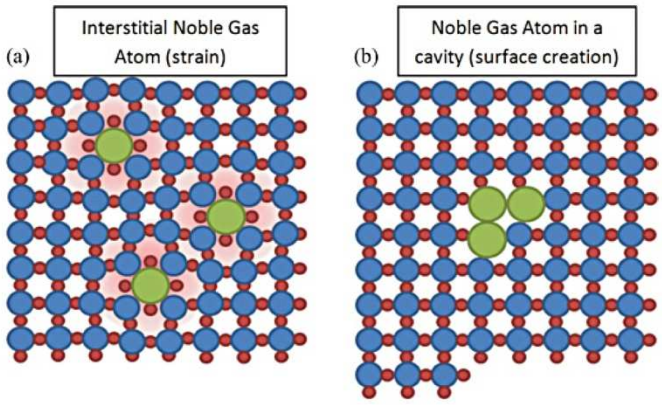


Figure 2-32 : Représentation schématique de l'incorporation du xénon dans UO_2 sous forme dissoute (a) ou sous forme de bulles (b). Les contraintes induites par la présence de xénon sont représentées par un halo rosé. On notera l'absence de contraintes lors de l'agglomération du xénon sous forme de bulles [THOMPSON 2011].

i. Mécanisme de nucléation

Deux mécanismes permettent d'expliquer la formation des bulles [OLANDER 2006] :

- Le premier, appelé **nucléation homogène**, implique uniquement la diffusion d'atomes de xénon. Au cours de leurs parcours aléatoires, deux atomes de xénon peuvent se trouver assez proches pour former une bulle intragranulaire.
- Le second mécanisme, appelé **nucléation hétérogène**, est lié à l'augmentation importante de la température et des défauts sur la trajectoire des produits de fission. Cette augmentation peut entrainer un réarrangement local de la matrice conduisant à la formation de bulles.

Plusieurs études laissent penser que la nucléation hétérogène est le mécanisme préférentiel qui permet la formation de bulles. Tout d'abord, Backer [BACKER 1977] a observé sur du combustible irradié jusqu'à 10 $GWj.tM^{-1}$ aux températures de 1600°C et 1800°C, l'alignement de bulles de xénon suivant le passage des produits de fission. Cependant aux plus faibles températures (1560°C et 1350°C), des bulles ont pu être observées sans qu'elles soient alignées. Ces résultats sont confortés par l'étude de Michel utilisant l'implantation ionique [MICHEL 2011] qui a montré par TEM la formation de cavités lors d'irradiation à température ambiante de lames minces d'UO_2 avec des ions xénon de 390 keV (arrêtés dans la lame mince) et or de 4 MeV (traversant la lame). Les mêmes irradiations ont été réalisées à 600°C et les cavités sont toujours observables après l'irradiation avec des ions xénon, mais sont absentes de l'échantillon irradié avec des ions or. Cette étude a donc permis de mettre en évidence la nucléation hétérogène de bulles dans des cavités formées par l'implantation ionique dès la fluence de $5{,}7 \times 10^{12}$ $Xe.cm^{-2}$ et stabilisés par la présence de xénon.

ii. Conditions d'apparition des bulles

Expérimentalement, Sattonnay *et al.* [SATTONNAY 2006] ont montré, sur des échantillons implantés en xénon jusqu'à une concentration de 1,5 % at., l'apparition de bulles intragranulaires de faible diamètre (~3nm) dès que le combustible atteint la température de 400°C. Afin de déterminer la concentration minimum permettant l'apparition des bulles, Michel *et al.* [MICHEL 2011-2] ont étudié par MET l'apparition de bulles

de xénon dans le combustible par implantation ionique de xénon à 390 keV à 500°C et à des fluences variant de $3x10^{12}$ à $7x10^{14}$ at.cm^{-2}. Cette étude montre que la densité de bulles augmente de manière significative avec la fluence d'implantation (cf. Figure 2-33) et que la taille des bulles est indépendante de la fluence d'implantation.

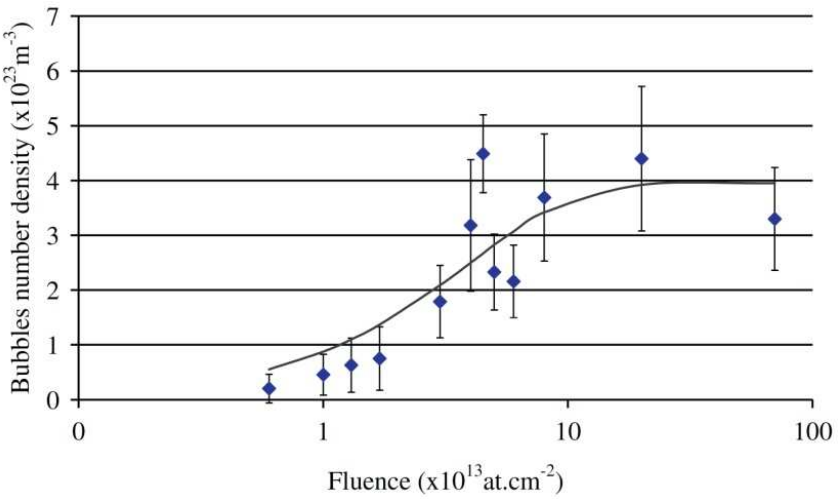


Figure 2-33 : Densité de bulles observée par MET en fonction de la fluence d'implantation [MICHEL 2011-2]

D'autre part, des études EXAFS menées par Martin *et al.* [MARTIN 2008] ont montré que les bulles, formées lors de l'implantation ionique (8 % at. au maximum), étaient fortement pressurisées (2,8GPa).

V.1.b. Mobilité des bulles intragranulaires

Au-delà d'une température seuil, comprise entre 1400 et 1600 °C, la migration des bulles intragranulaires peut être observée [ZACHARIE 1997]. Elle est contrôlée par la migration de l'espèce de la matrice la plus lente (l'uranium). Deux types de mécanismes différents peuvent entraîner la migration des bulles :

- une diffusion aléatoire de l'uranium à la surface de la bulle entrainerait un coefficient de diffusion des bulles proportionnel à R^{-4}, avec R le rayon de la bulle ;

- une diffusion volumique, se caractérisant par une émission et absorption de lacunes à deux extrémités opposées de la bulle. La vitesse de migration est alors proportionnelle à R^{-3}.

Cependant pour les bulles de quelques nanomètres, le coefficient de diffusion est fortement réduit à cause de la forte pression du gaz qu'elles contiennent. Afin de prendre en compte ce phénomène, Veschunov *et al.* [VESCHUNOV 2008] ont développé un modèle permettant la prédiction du coefficient de diffusion (aussi appelé diffusivité) des bulles en fonction de leur rayon, dont les résultats sont présentés sur la Figure 2-34.

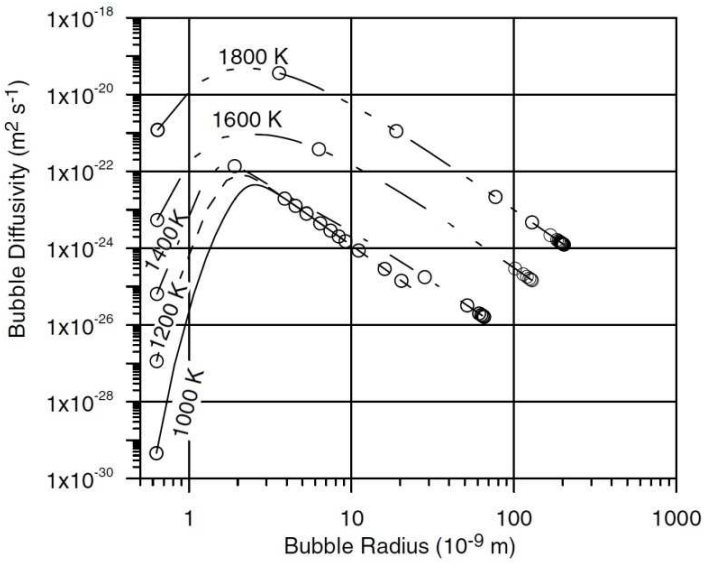


Figure 2-34 : Diffusivité des bulles de gaz dans UO_2 en fonction de leur rayon calculé par Veshchunov et al. [VESHCHUNOV 2008]

Cette simulation montre que le coefficient de diffusion des bulles est maximum pour un rayon d'environ 2 nm et qu'il peut atteindre 10^{-15}cm².s^{-1} à la température de 1527 °C. La figure montre aussi la diminution de la diffusivité lors de l'augmentation du rayon des bulles.

V.1.c. Croissance des bulles intragranulaires

La migration des bulles est susceptible d'entraîner leur croissance. Par exemple, lors de recuits post irradiation effectués sur du combustible irradié à 28 GWj.tM^{-1} à 1800°C pendant 5 heures, une augmentation de la taille des bulles se trouvant près du joint de grains a pu être observée par Kashibe et al. [KASHIBE 1993]. La Figure 2-35, issue de cette étude, montre la formation de bulles de grand diamètre (~50 nm) à proximité des joints de grains (jusqu'à 3,5 µm du joint de grains), ainsi qu'une population beaucoup plus nombreuse de bulles de petites tailles (~2 nm) au centre du grain.

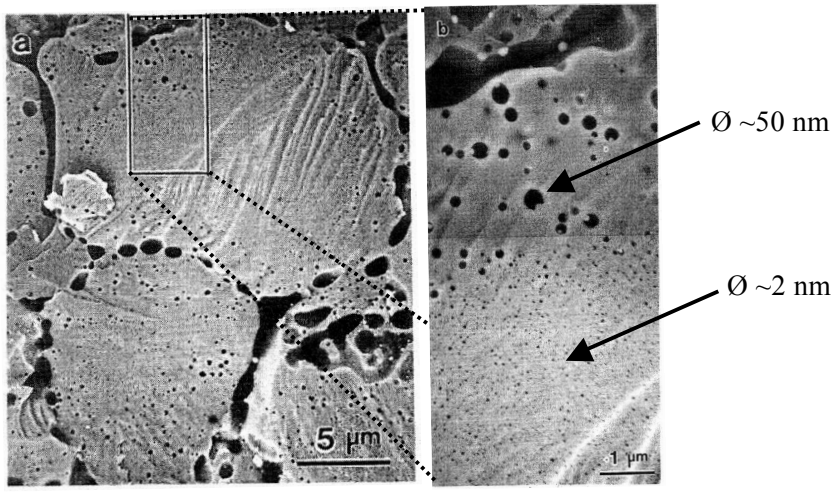


Figure 2-35 : Clichés MEB de combustible ayant subi un taux de combustion de 23 GWj.tM^{-1} ([Xe]~0,5%at.) après recuit à 1800°C pendant 5 h (a), la figure (b) est un détail de (a) [KASHIBE 1993]

Une étude réalisée par Chkuaseli et Matzke [CHKUASELI 1993] sur du combustible irradié à 1 GWj.tM^{-1} puis recuit à 1400°C pendant une heure montre une répartition bimodale des bulles uniformément réparties

dans la zone analysée. La taille moyenne des bulles est respectivement de 1~2 nm et 5 nm pour chacune des populations. Ces auteurs attribuent cette croissance à un mécanisme de migration-coalescence.
Un des mécanismes proposés pour expliquer ces observations est le modèle de Evans [EVANS 1994] se basant sur des expériences effectuées par Marochov *et al.* [MAROCHOV 1987] dans du nickel implanté en hélium puis recuit à 750°C. Les clichés MET obtenus par Marochov *et al.* sont présentés sur la Figure 2-36.

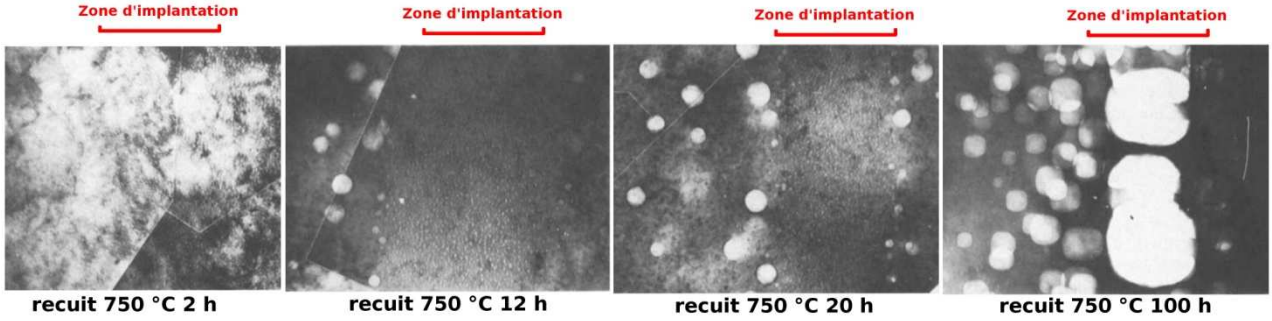


Figure 2-36 : Clichés MET obtenus sur des coupes transversales d'échantillons de nickel implantés en hélium puis recuits à 750 °C (issue de [MAROCHOV 1987])

Au bout de 12 h de recuit, on observe la formation de bulles volumineuses en dehors de la zone implantée et de petites bulles dans la zone d'implantation. Après 20 h de recuit, on observe la présence de bulles volumineuses de part et d'autre de la zone implantée. Enfin, lors du recuit de 100 h, un réseau dense de bulles est formé dans la zone d'implantation. Le mécanisme proposé par Evans pour expliquer la formation de bulles volumineuses est schématisé sur la Figure 2-37.

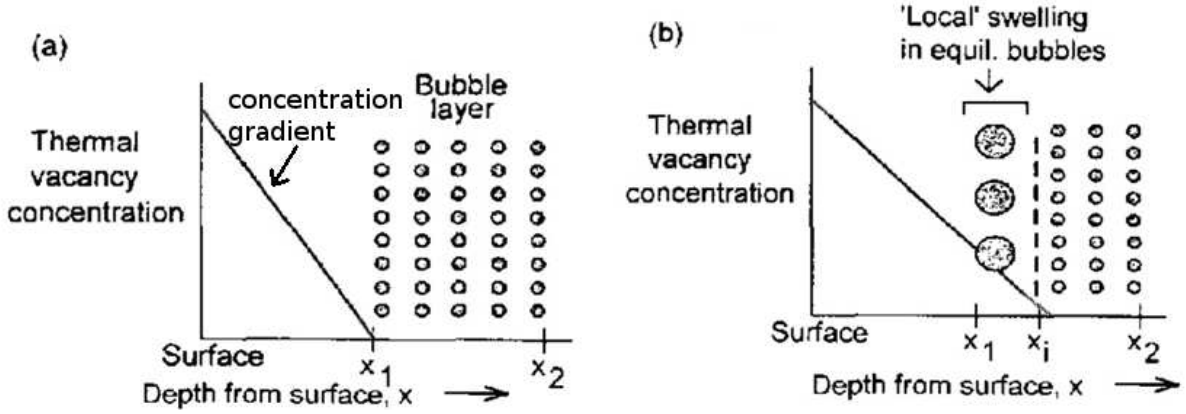


Figure 2-37 : Présentation schématique de la croissance des bulles induite par un gradient de lacunes entre la surface et la zone implantée, constituée de petites bulles surpressurisées, (a) au début du recuit (b) pendant le recuit, après le début de la croissance des bulles [EVANS 1996].

Selon Evans, les lacunes sont tout d'abord créées à la surface. Elles diffusent ensuite dans le cœur de l'échantillon entraînant la formation d'un gradient de concentration de lacune jusqu'à la zone d'implantation (Figure 2-37-a). Dans la zone d'implantation, de petites bulles surpressurisées se sont formées. La première couche de bulles absorbe les lacunes de ce flux et les bulles croissent jusqu'à ce qu'elles atteignent une pression à l'équilibre thermodynamique (Figure 2-37-b).

Ce modèle permet aussi d'expliquer les observations de Kashibe *et al.* [KASHIBE 1993] présentées précédemment en considérant que, lors du recuit, un gradient de concentration de lacunes apparaît entre le joint de grain (où sont créées les lacunes) et le centre des grains entraînant une croissance des bulles proches du joint de grain en se dépressurisant. Cette théorie semble être corroborée par les mesures de pression des bulles de Martin *et al.* [MARTIN 2008] qui ont observé une dépressurisation des bulles après recuit d'échantillons implantés en xénon à 1500 °C pendant 12 h.

V.1.d. Remise en solution

Un autre mécanisme peut contrebalancer la croissance des bulles. Il consiste à réintégrer dans la matrice, sous forme dissoute, des atomes contenus dans les bulles. Deux types de remise en solution peuvent être induits par les produits de fission [OLANDER 2006] :

- Soit le produit de fission interagit avec l'intégralité de la bulle en causant l'augmentation de la température dans son sillage. Les températures très élevées qui sont atteintes (cf. III.2.) permettent un réarrangement local important conduisant à la remise en solution d'atomes contenus dans la bulle. C'est la destruction hétérogène qui implique uniquement le pouvoir d'arrêt électronique. Govers *et al.* [GOVERS 2012] ont récemment montré par des simulations de dynamique moléculaire que ce type de remise en solution n'entraînait pas une resolution de l'ensemble des atomes contenus dans la bulle. Selon cette étude, lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est supérieur à 13 $keV.nm^{-1}$, le nombre d'atomes remis en solution est proportionnel au pouvoir d'arrêt électronique. Ce pouvoir d'arrêt étant inférieur à celui des produits de fission, cette étude considère que ce mécanisme se produit en réacteur. Cependant une autre étude a déterminé un pouvoir d'arrêt minimum de 35 $keV.nm^{-1}$ [HUANG 2010] supérieur au pouvoir d'arrêt des produits de fission, et conclut donc que ce mécanisme ne peut être à l'origine de la resolution des bulles.

- Soit une cascade de collisions entraîne l'éjection de quelques atomes hors de la bulle. Dans ce cas, le produit de fission n'interagit qu'avec les constituants de la bulle individuellement et non avec la bulle dans son ensemble. C'est la remise en solution homogène. Schwen *et al.* [SCHWEN 2009] ont montré par dynamique moléculaire que chaque fission pouvait entraîner la remise en solution d'une dizaine d'atomes de xénon contenue dans des bulles via ce mécanisme. Govers *et al.* [GOVERS 2012] ont réalisé des simulations par dynamique moléculaire de ce type de remise en solution. Ils observent que la majorité des cascades de collisions simulées n'entrainent pas de remise en solution d'atome de xénon.

V.2. Bulles intergranulaires

V.2.a. Formation des bulles intergranulaires

Lorsque le xénon diffuse, soit sous forme atomique, soit sous forme de bulles, il est susceptible d'être piégé aux joints de grains. Diverses études ont mis en évidence la formation de bulles intergranulaires lors de recuits post irradiation. Ces bulles ont une forme lenticulaire et peuvent recouvrir jusqu'à près de 60% de la surface des joints de grains. La Figure 2-38 présente une image MEB d'un échantillon irradié en réacteur puis recuit à 1545°C. On observe clairement l'apparition de bulles de forme lenticulaire aux joints de grains.

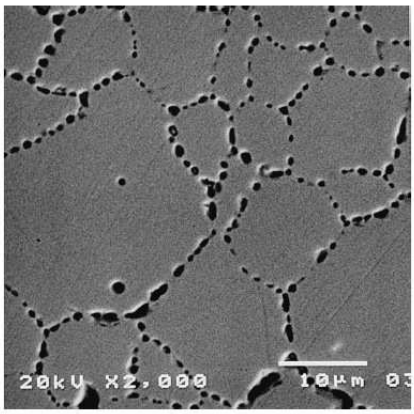


Figure 2-38 : Image MEB des bulles intergranulaires créées lors du recuit d'un échantillon préalablement irradié jusqu'à un taux de combustion de 25GWj.tM^{-1} pendant 1 h à 1545°C [ZACHARIE 1998]

V.2.b. Croissance

L'accumulation de gaz aux joints de grain entraîne la croissance des bulles intergranulaires. Cette croissance entraîne un allongement des bulles. La Figure 2-39 présente l'évolution de l'allongement de bulles (longueur de la bulle / rayon de la bulle) en fonction de la fraction du joint de grain recouvert de bulles.

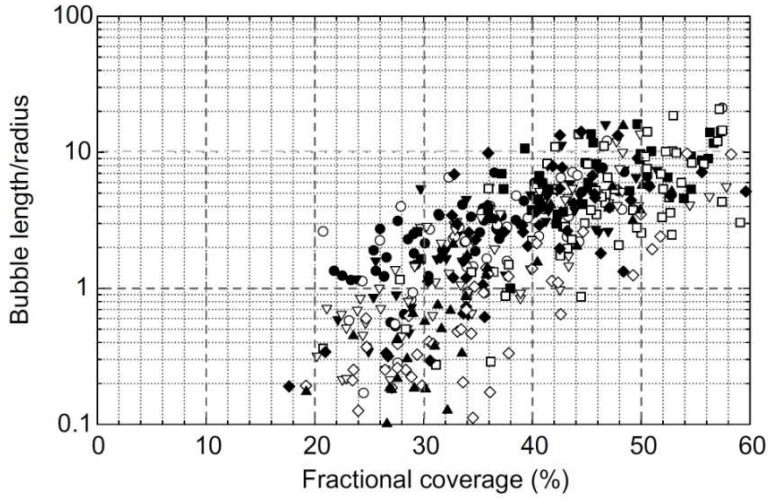


Figure 2-39 : Evolution de la forme géométrique des bulles intergranulaires en fonction du taux de couverture du joint de grains [WHITE 2008].

Cette étude a été réalisée par White [WHITE 2008] dans le réacteur de recherche norvégien Halden. Elle montre que plus le taux de recouvrement du joint de grain est élevé, plus les bulles sont de forme allongée, ce qui peut être expliqué par la coalescence des bulles intergranulaires.

V.2.c. Remise en solution du xénon contenu dans les bulles intergranulaires

Le gaz piégé aux joints de grains est susceptible d'être remis en solution par les produits de fission. White [WHITE 2008] a pu mettre en évidence cette remise en solution grâce à une expérience en réacteur : dans un premier temps, du combustible est irradié à forte puissance, ce qui induit une augmentation de la température globale entraînant une migration rapide du gaz contenu dans les grains vers les joints de grains. On peut alors observer sur la Figure 2-40-a la formation de cavités très marquées et un élargissement de l'espacement intergranulaire. Dans un second temps, une irradiation à faible puissance, donc à faible température, a été réalisée. On remarquera sur Figure 2-40-b la diminution de la taille des cavités sur les faces des grains et une

diminution de la largeur des joints de grains, qui montre la remise en solution du gaz contenu au joint de grain.

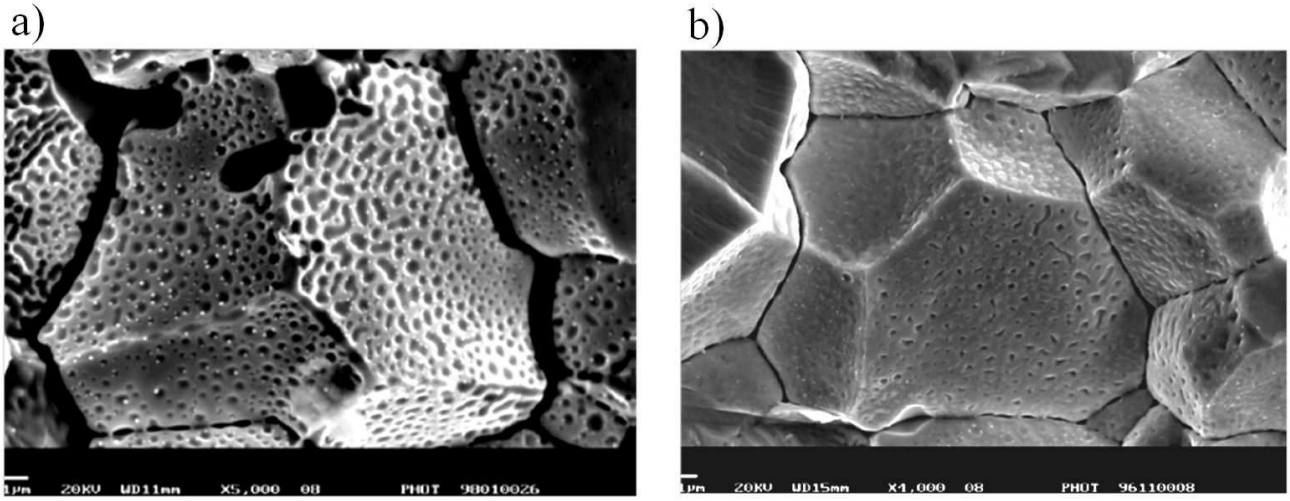


Figure 2-40 : Joints de grains observés par MEB, (a) après une irradiation à la puissance linéique de 37 kW/m, (b) après une irradiation à la puissance linéique de 37 kW/m suivi de 28 jours d'irradiation à la puissance linéique de 16 kW/m [WHITE 2008]

V.3. Impact des bulles intragranulaires sur le coefficient de diffusion

Les bulles intragranulaires vont diminuer considérablement le coefficient de diffusion apparent du xénon lors de leur formation et de leur croissance. Cet effet est contrebalancé par la remise en solution d'une partie du gaz contenu dans les bulles lors de l'irradiation en réacteur. Afin de modéliser le coefficient de diffusion effectif, Speight [SPEIGHT 1969] propose de considérer les bulles comme des pièges immobilisant le xénon. Il en déduit un coefficient de diffusion effectif :

$$D_{eff} = {Db}/{(b+g)} \qquad \textbf{2-10}$$

avec g le taux d'absorption du gaz par les bulles et b le taux de remise en solution et D le coefficient de diffusion du xénon dans UO_2.
Govers et al. [GOVERS 2008] ont développé un modèle permettant de déterminer un coefficient de diffusion apparent du xénon en prenant en compte la nucléation et la destruction des bulles. Ce modèle montre une dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis du rayon des bulles observées décrite par l'équation 2-11 :

$$D = \frac{b\,\overline{R_b^2}}{\pi\lambda^2} \qquad \textbf{2-11}$$

Dans cette équation, b représente le coefficient de remise en solution du xénon contenu dans les bulles, $\overline{R_b}$ le rayon moyen des bulles et λ un coefficient du modèle lié à la croissance des bulles. Un coefficient de diffusion a alors été déterminé à l'aide des mesures de tailles de bulles disponibles dans la littérature. La Figure 2-41 présente les coefficients de diffusion déterminés à partir des tailles de bulles obtenues dans la littérature (symboles), comparés au coefficient de diffusion de Turnbull *et al.* [TURNBULL 1982].

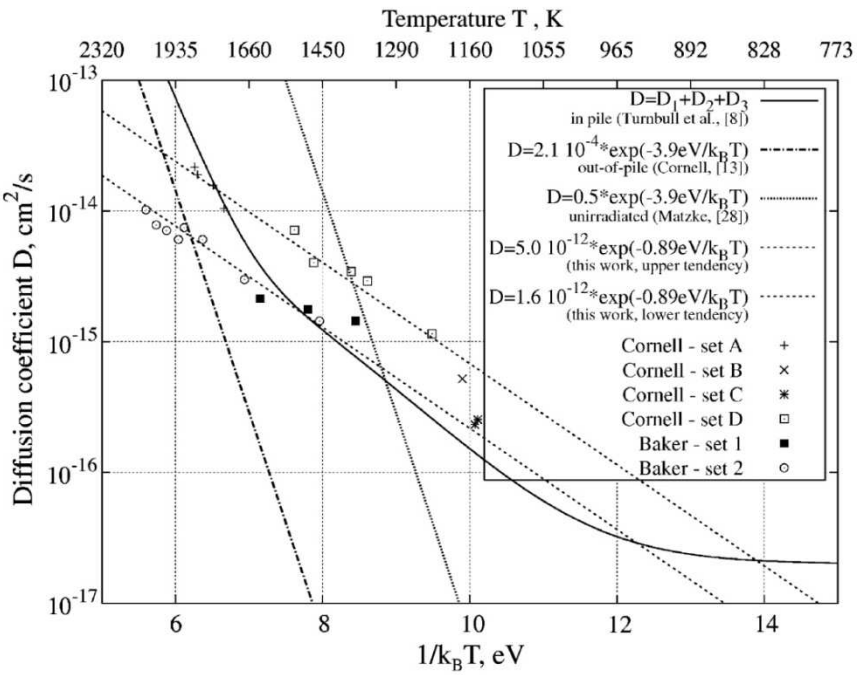


Figure 2-41: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans UO_2 calculé par Govers et al. [GOVERS 2008] en utilisant un modèle prenant en compte la nucléation, la croissance et la destruction des bulles au cours de l'irradiation.

Les coefficients de diffusion mesurés suivent une loi d'Arrhenius caractérisée par un facteur pré-exponentiel de $3{,}3 \times 10^{-12}$ cm².s^{-1} et une énergie d'activation de 0,9 eV. Dans la gamme de température 700°C-1400°C, on observe un assez bon accord entre le coefficient de diffusion calculé par ce modèle et le coefficient D_2 du coefficient de Turnbull *et al.* (cf. l'équation 2-9).

VI. Conclusion et choix des paramètres d'étude

En conclusion, la majorité des études de diffusion utilisent le modèle de Booth pour déterminer un coefficient de diffusion apparent. Il a été montré qu'un grand nombre de facteurs pouvaient influencer ce coefficient de diffusion : la température, l'irradiation, mais aussi la stœchiométrie des échantillons, la taille des grains et la formation de bulles de xénon. L'étude bibliographique montre qu'il n'existe pas de consensus sur les valeurs du coefficient de diffusion mesuré. De plus, l'ensemble des coefficients de diffusion du xénon dans UO_2 a été déterminé indirectement, au travers de mesures de relâchement de xénon.

Dans notre étude, nous avons cherché à étudier directement le comportement du xénon dans UO_2 en suivant un protocole dont les grandes lignes sont présentées sur la Figure 2-42.

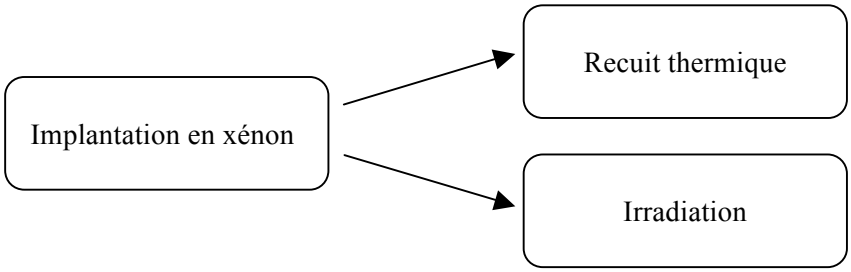


Figure 2-42 : Présentation des principales étapes du protocole expérimental de notre étude.

Dans une première étape, nous introduirons le xénon dans nos échantillons à l'aide de l'implantation ionique. Afin d'étudier l'impact de la **concentration** de xénon dans UO_2, deux fluences d'implantations différentes nous permettront d'obtenir des concentrations de xénon présentes au début et en fin de vie du combustibles. Afin d'étudier l'influence de la **taille des grains**, deux types d'échantillons seront utilisés, l'un à large grain, l'autre ayant une taille de grain standard. La caractérisation des échantillons de référence sera faite dans le chapitre III.
Différents traitements seront ensuite appliqués aux échantillons tel qu'implantés :

- Soit des recuits à différentes **températures** afin de comparer aux expériences post irradiation. Ces expériences seront abordées au chapitre IV
- Soit des **irradiations** avec des ions de différentes énergies afin de modéliser l'impact des produits de fission au début et à la fin de leur parcours et de comparer aux expériences en réacteur. Cette partie sera traitée au chapitre V.

Chapitre 3 : Préparation et caractérisations des échantillons de l'étude

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes étapes nous ayant permis d'obtenir les échantillons d'UO_2 implantés en xénon qui nous serviront de références pour l'étude de la mobilité du xénon. Dans un premier temps, nous discuterons de la préparation des échantillons et des conditions d'implantation. Nous décrirons ensuite les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons. Nous nous focaliserons enfin sur l'algorithme développé au cours de la thèse permettant la détermination des profils de concentration de xénon au sein des échantillons à partir des profils obtenus par microsonde ionique.

Plan du chapitre

I. Introduction _____ 78

II. Préparation des échantillons _____ 78

II.1. Fabrication et caractérisations des échantillons de UO_2 _____ 78

II.2. Polissage des échantillons _____ 80

II.3. Guérison des défauts de polissage _____ 82

III. Implantation du xénon et caractérisations physico-chimique des échantillons de UO_2 implantés en xénon _____ 89

III.1. Choix des conditions d'implantation _____ 90

III.2. Caractérisations physico-chimique des échantillons après implantation _____ 91

IV. Détermination des profils de concentration de xénon dans UO_2 _____ 102

IV.1. Principe du SIMS et conditions d'analyse. _____ 102

IV.2. Traitement « classique » des données _____ 106

IV.3. Nouveau traitement de données : le logiciel SDPA (SIMS Depth Profile Achievement) _____ 109

V. Bilan _____ 116

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de caractériser les échantillons tels qu'implantés, qui nous servent de référence pour toute l'étude. La Figure 3-1 présente les différentes étapes du protocole expérimental que nous avons mis en place afin de produire et de caractériser ces échantillons.

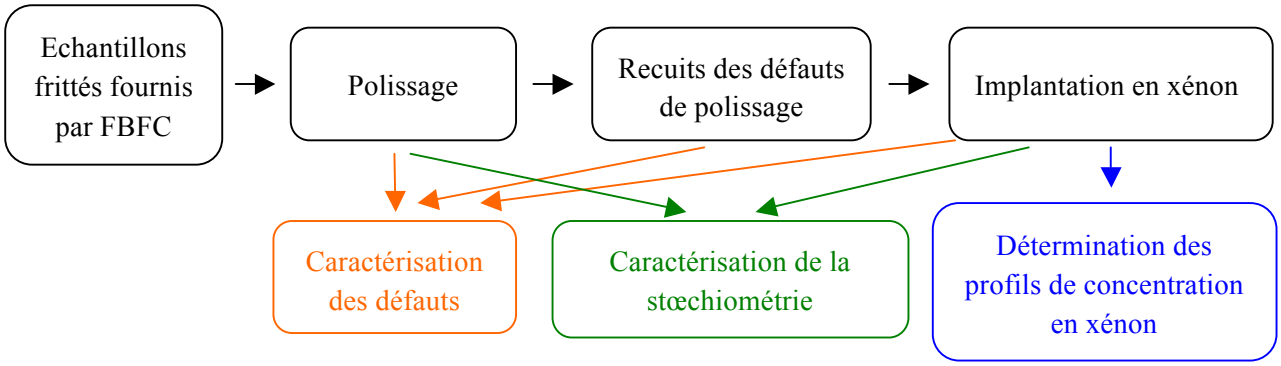


Figure 3-1: Protocole expérimental mis en place pour élaborer et caractériser les échantillons de référence

Dans une première partie, nous rappellerons les caractéristiques physico-chimiques des échantillons élaborés à partir du frittage d'une poudre d'UO_2. Cette étape a été effectuée par FBFC/Dessel (*Franco-Belge de Fabrication du Combustible*, filiale d'AREVA NP). Nous exposerons ensuite les procédures de polissage utilisées puis les conditions de recuits ayant permis de guérir les défauts de polissage. Les résultats de la caractérisation des défauts à l'aide de la spectroscopie d'annihilation de positron et de la spectroscopie Raman sera ensuite présentée. Nous justifierons enfin les conditions d'implantations que nous avons choisies et finirons par décrire la méthodologie adoptée pour déterminer les profils de concentration de xénon.

II. Préparation des échantillons

Dans cette partie, nous présenterons les différentes étapes permettant l'obtention d'échantillons d'UO_2 polis permettant l'implantation ionique dans de bonnes conditions.

II.1. Fabrication et caractérisations des échantillons de UO_2

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude sont des pastilles d'UO_2 appauvri en ^{235}U à hauteur de 0,25% fournies par AREVA NP. Le procédé de fabrication des échantillons et leurs caractérisations ont été détaillés dans la note de C. Delafoy [DELAFOY 2010] dont nous rappellerons les points importants.

Nous avons vu au chapitre II que la taille des grains est un des facteurs influençant le relâchement du xénon. Afin d'étudier l'impact de la densité de joints de grains sur la mobilité du xénon, deux lots d'échantillons ont été produits. Ces deux lots sont constitués de pastilles de 7,6 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur qui ont toutes été obtenues à partir du même lot de poudre, ce qui permet d'assurer la même composition chimique.

Le premier lot d'échantillons, que nous appellerons G dans le reste de l'étude, a été obtenu par frittage en utilisant un four industriel servant à la production des pastilles à destination commerciale. Ces pastilles ont subi dans ce four un frittage à 1780 °C pendant environ 2h30.
Le second lot d'échantillons, que nous nommerons P, a été obtenu en appliquant à la pastille compactée une rampe de montée en température de 10 °C min^{-1} jusqu'à 1700 °C suivi d'un refroidissement dès que cette température est atteinte.

Les mesures de concentration en impuretés ont été réalisées sur chacun des lots d'échantillons et les résultats sont présentés dans le Tableau 3-1.

échantillon	Al	Ca	Mg	Si	Ni	Zn
Lot G	26	71	11,3	34	21	5
Lot P	20	38	8,4	29	18	4

Tableau 3-1 : Principales impuretés présentes dans les échantillons du lot G et du lot P (en µg.gUO_2^{-1}) [DELAFOY 2010]

Les deux lots ont des concentrations en impureté semblables sauf en calcium, où l'échantillon du lot G a une concentration deux fois plus élevée. Comme les concentrations d'impureté mesurées sont faibles, nous faisons l'hypothèse que leurs impact sur l'étude de la mobilité du xénon est négligeable.

Au cours de notre étude, les échantillons sont soumis à de fortes températures. Il est donc important qu'ils n'évoluent pas avec la température. Cette stabilité a été testée par des mesures de la variation de la densité suite à 24 heures de recuit à 1700 °C. Le Tableau 3-2 présente d'une part la densité atteinte après frittage (en % de la densité théorique de 10,96 g.cm^{-3}) et d'autre part la variation de la densité après 24 h de recuit à 1700°C.

échantillon	Densité (% de la densité théorique)	Variation de la densité au cours du recuit de 24 h à 1700°C
Lot G	97,8±0,3	0,2±0,2
Lot P	94,9±0,3	3,6±0,3

Tableau 3-2 : Densité des pastilles après frittage et évolution de la densité lors de recuit de 24 h à 1700 °C [DELAFOY 2010]

Ces résultats montrent que les échantillons du lot G ont une densité supérieure aux échantillons du lot P, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un nombre plus important de pores de petites tailles (<2µm) dans les échantillons du lot P, induit par les conditions de frittage différentes pour les deux lots. Ces porosités disparaissent lors des recuits à 1700°C et entrainent une densification des échantillons. Afin de nous assurer de ne pas modifier la structure des échantillons au cours de notre étude, nous avons donc décidé de limiter les températures de recuit à 1600°C.

La taille de grain moyenne mesurée après frittage au centre de la pastille est de 22 µm pour les échantillons du lot G et de 7 µm pour les échantillons du lot P. Le lot P présente donc une taille de grains similaire à la taille de grains standard des pastilles utilisées en réacteur. La Figure 3-2 présente un cliché de microscopie optique de la surface d'un échantillon de ce lot avant polissage.

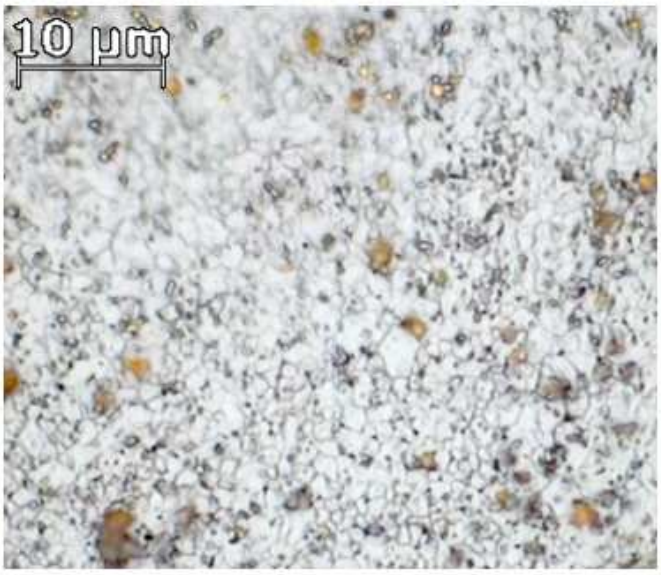


Figure 3-2: Cliché de microscopie optique de la surface d'un échantillon du lot P avant polissage laissant apparaitre les grains de quelques micromètres.

On observe toutefois sur cette figure des grains dont la taille a pu être estimée à 3 µm. Il existe donc sur ces pastilles, une zone hétérogène, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de micromètres, dans laquelle les grains ont une taille très faible. Cette zone, appelée zone corticale, doit être supprimée lors du polissage des pastilles pour assurer l'homogénéité de la zone de la pastille étudiée.

II.2. Polissage des échantillons

Le polissage est une étape préliminaire, mais indispensable, à l'étude menée. Elle a deux objectifs principaux :

- Aplanir la surface des disques et ainsi supprimer la rugosité qui pourrait nuire aux analyses.
- Supprimer les zones non homogènes issues du frittage des pastilles, notamment la zone corticale.

Le polissage des échantillons de UO_2 nécessite du matériel de polissage dédié aux matières radioactives placé sous boîte à gants. Tout d'abord, nous avons poli les échantillons au CSNSM (Centre National de Spectroscopie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse) à Orsay avec l'aide de F. Garrido. Par la suite, lors d'un contrôle des installations du CSNSM, l'ASN a considéré que la salle de polissage n'était plus aux normes en vigueur empêchant son utilisation. Dans un second temps, le polissage des pastilles a donc été réalisé par la société PrimeVerre à Montpellier [PRIMEVERRE 2012].

II.2.a. Description du polissage effectué au CSNSM

Une polisseuse rotative manuelle a été mise à notre disposition. Nous avons utilisé des disques de polissage avec une poudre de diamant de granulométrie fixée. Le polissage est effectué sous eau afin d'évacuer les résidus de polissage. Matzke *et al* [MATZKE 1983] ont montré que le polissage induisait la formation de défauts sur une profondeur de l'ordre de la granulométrie des disques utilisés. Chaque pastille a donc été polie

par des disques de granulométrie de plus en plus fine afin de supprimer la zone de défauts induite par le disque précédent. Les temps et les vitesses utilisées pour chacun des disques sont présentés dans le Tableau 3-3.

Granulométrie du disque de polissage utilisé	Temps de polissage	Vitesse de rotation	lot concerné
30 µm	25 minutes	40 tr/min	Lot P
	3 minutes	40 tr/min	Lot G
15 µm	3 minutes	40 tr/min	Lots P & G
	3 minutes	25 tr/min	Lots P & G
6 µm	10 minutes	25 tr/min	Lots P & G
	2 minutes	15 tr/min	Lots P & G
3 µm	10 minutes	15 tr/min	Lots P & G
	2 minutes	7 tr/min	Lots P & G
1µm	5 minutes	7 tr/min	Lots P & G
0,5µm	5 minutes	3 tr/min	Lots P & G

Tableau 3-3 : Description des différentes étapes du polissage des pastilles d'UO_2 au CSNSM

Une étape de polissage a dû être ajoutée sur les pastilles du lot P afin de supprimer la zone corticale.

La Figure 3-3-a présente un cliché obtenu par microscopie optique de la surface d'un échantillon après polissage. On peut observer la disparition des joints de grains initialement visibles et la présence de petites taches noires, dues à la porosité des échantillons. Des analyses par interférométrie optique, réalisées à l'INSA de Lyon (Institut National de Sciences Appliquées), ont permis de caractériser la rugosité de la surface après polissage. Ces mesures, présentées sur la Figure 3-3-b, montrent que la rugosité de la surface est d'environ 2,3 nm.

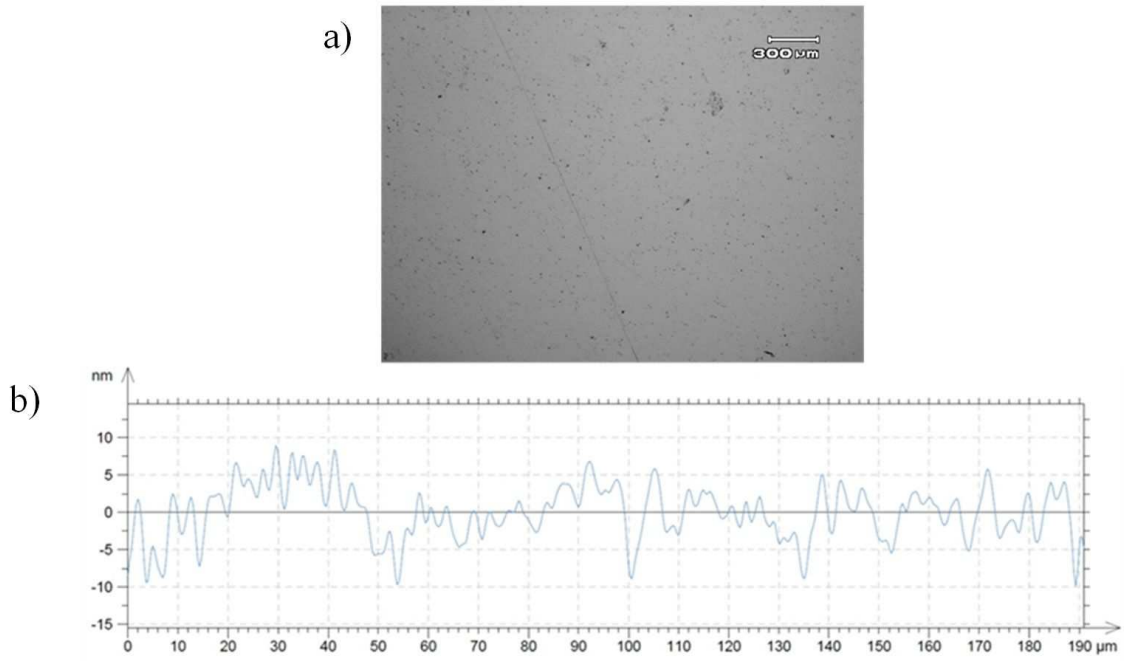
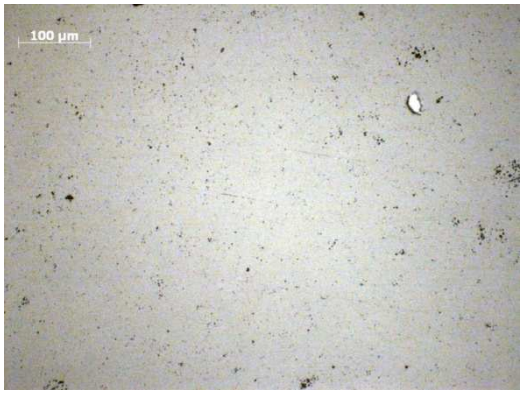


Figure 3-3 : (a) Image optique des échantillons après polissage, (b) profil de rugosité obtenu par interférométrie optique sur un échantillon poli au CSNSM

II.2.b. Description du polissage effectué par la société PrimeVerre

Par la suite, d'autres pastilles ont été polies par la société PrimeVerre. En premier lieu, un polissage manuel a été réalisé à l'aide de plusieurs disques de polissage de granulométries différentes : tout d'abord un disque de 74 µm pour abraser la moitié de l'épaisseur de la pastille et aplanir la surface, puis des disques de granulométrie 40 µm, 20 µm, 10 µm puis 6 µm dans le but de diminuer l'épaisseur de la couche de défauts et d'améliorer la rugosité de surface. Dans un second temps, un polissage sur drap doux a été réalisé en utilisant des pâtes diamantées de 3 µm puis 1 µm afin d'affiner le polissage. Comme pour les échantillons précédents, nous avons caractérisé les échantillons après polissage par interférométrie optique et par microscopie optique. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-4.

a)



b)

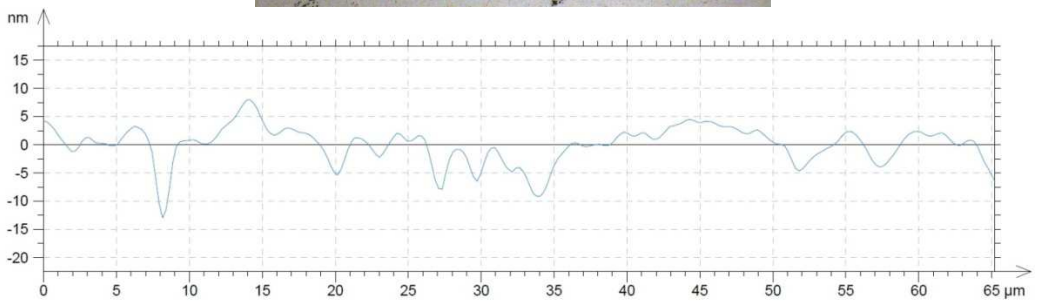


Figure 3-4 : (a) Image optique des échantillons après polissage, (b) profil de rugosité obtenu par interférométrie optique sur un échantillon polis par PrimeVerre

La rugosité moyenne calculée à partir de la Figure 3-4-b est de 2,4 nm. En comparant cette figure à la Figure 3-3, on observe que les deux polissages sont équivalents aussi bien au niveau de l'aspect visuel de la pastille que de la rugosité.

II.3. Guérison des défauts de polissage

M.F. Barthe [BARTHE 2004] a montré qu'au moins une partie des défauts induits par le polissage sont de nature lacunaire. Il est nécessaire de réaliser un recuit de l'échantillon à température supérieure à 1400 °C [LABRIM 2006] pour guérir ces défauts.
Dans notre étude, deux recuits successifs ont été réalisés, le premier pour éliminer les impuretés adsorbées à la surface, et le second pour guérir les défauts de polissage.

II.3.a. Recuits de dégazage et de guérison des défauts

Afin d'éliminer les impuretés présentes dans les échantillons, un premier recuit de dégazage doit donc être effectué. Nous avons choisi de faire ce recuit à 1000°C pendant 10 heures dans un four tubulaire sous vide

secondaire (10^{-7} mbar). La rampe de montée en température est volontairement très faible (2 °C min^{-1}), pour éviter que le dégazage ne soit trop rapide et entraîne ainsi une dégradation brutale du vide dans le four.

Afin de guérir les défauts induits par le polissage, un second recuit a été réalisé dans un four tubulaire susceptible de monter jusqu'à 1700°C, sous flux gazeux. Le tube utilisé est constitué d'alumine de haute pureté densifiée à 99,9%. Le gaz utilisé ne doit pas être trop réducteur pour ne pas détériorer le tube en alumine, ni trop oxydant pour ne pas entraîner une sur-oxydation des échantillons. La Figure 3-5 présente le diagramme d'Ellingham de divers composés U-O (UO_2 et UO_{2+x}) et de l'alumine. Le potentiel oxygène présent dans le four en utilisant le gaz Varigon 5 (Ar 95%/H_2 5%), est présenté en orange sur cette figure. On observe qu'à 1600°C, les conditions sont réductrices pour UO_2 et oxydantes pour le tube en alumine.

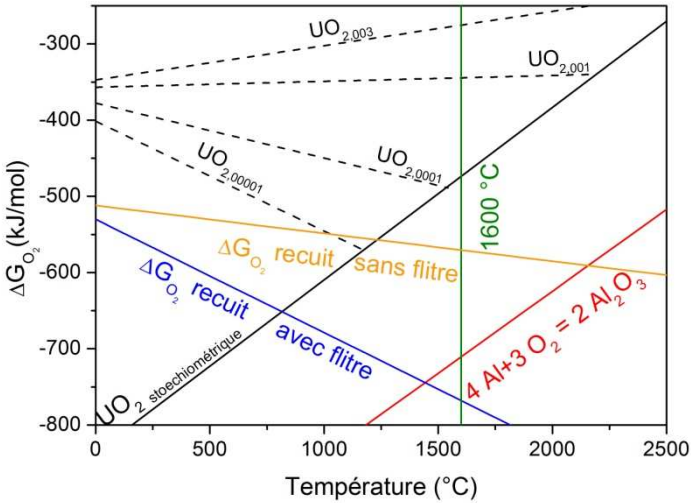


Figure 3-5 : Diagramme d'Ellingham de UO_2 et des différentes stœchiométries UO_{2+x} [LINDEMER 1985] en noir, de Al_2O_3, en rouge. Le potentiel oxygène présent lors du recuits sans l'ajout de pièges est présenté en jaune et avec l'ajout des pièges en bleu [MARUCCO 2004]

Cependant, une oxydation a été observée suite à des recuits tests. Nous avons donc ajouté un système de purification du gaz à l'entrée du four, constitué de pièges à oxygène et à humidité. Il est présenté en vert sur la Figure 3-6.

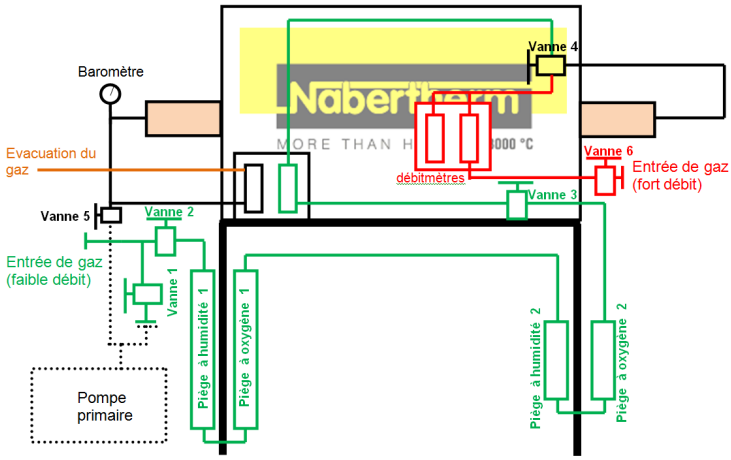


Figure 3-6: Schéma du système d'arrivé de gaz mis en place afin de diminuer le potentiel oxygène présent dans le four lors du recuit

Ces pièges garantissent une teneur en O_2 et H_2O de l'ordre de 1 ppb dans le gaz vecteur, abaissant ainsi le potentiel oxygène présent dans le four lors du recuit (courbe bleue de la Figure 3-5). De nouveaux tests ont montré l'absence d'oxydation lors de l'utilisation de ce gaz vecteur après purification.

Afin de vérifier la guérison des défauts, nous avons effectué des analyses par annihilation de positrons sur des échantillons recuits à 1000 °C 10 h sous vide et à 1600 °C pendant 4 h sous Varigon 5 que nous allons présenter maintenant.

II.3.b. Caractérisations de la matrice UO_2 après guérison des défauts par spectroscopie d'annihilation de positrons

i. Principe de l'annihilation de positrons

Deux séries d'analyses par spectroscopie d'annihilation de positrons (PAS) ont été réalisées sur nos échantillons de UO_2 à l'INRNE (Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Sofia, Bulgarie) par Nikolay Djourelov. Elles ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration entre l'INRNE et l'IPNL initiée par Patrick Nedelec (IPNL).

La PAS est une technique d'analyse permettant d'obtenir des informations sur les défauts de type lacunaire dans les matériaux. La mesure d'élargissement Doppler (Doppler Broadening Spectroscopy - DBS) est le mode de détection que nous avons utilisé. Il est basé sur la mesure de l'énergie des rayonnements gamma émis par l'annihilation d'un positron incident avec un électron de l'échantillon.
Les positrons sont émis par la désintégration d'une source de ^{22}Na. Ils suivent la répartition en énergie présentée sur la Figure 3-7-a. Ils traversent ensuite un modérateur induisant la formation de deux populations distinctes de positrons : la première est constituée de positrons mono-énergétiques de faible énergie (~3 eV) et la seconde de positrons plus énergétiques (jusqu'à quelques centaines de keV). L'efficacité du modérateur est de l'ordre de 10^{-4} indiquant que l'intensité du faisceau mono énergétique est 10000 fois inférieure à l'intensité du faisceau initial. Seule la population mono énergétique de faible énergie est ensuite sélectionnée par un filtre en énergie. Les positrons sont ensuite accélérés à l'énergie désirée, pouvant varier de 0,3 keV à 28,1 keV. Les positrons pénétrant dans la matière évoluent en trois phases distinctes :

- une phase de thermalisation pendant laquelle ils perdent leur énergie
- une phase de diffusion
- une phase d'annihilation avec des électrons de l'échantillon.

La Figure 3-7-b représente le profil d'implantation des positrons dans le matériau en fonction de la profondeur pour plusieurs énergies.

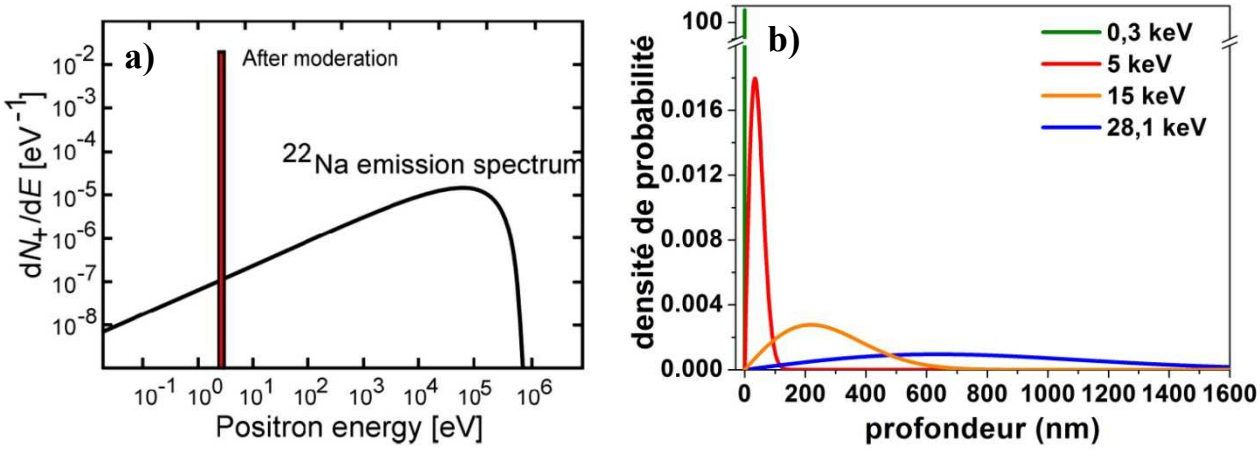


Figure 3-7 : Distribution en énergie des positrons émis par la source de ^{22}Na (en noir), et après le modérateur (en rouge) [KRAUSE-REHBERG 2009] (a). Densité de probabilité de présence des positrons dans UO_2 pour plusieurs énergies incidentes (b)

On observe une augmentation de la profondeur moyenne d'implantation des positrons lorsque leur énergie augmente, couplée à un élargissement du profil d'implantation. L'annihilation des positrons entraîne la création de deux photons de 511 keV dans le référentiel du centre de masse. Afin de conserver l'impulsion totale du couple e^+/ e dans le référentiel du laboratoire$^-$, les photons subissent un effet Doppler, dépendant de l'impulsion de l'électron avec lequel le positron s'est annihilé. Plus l'électron a une impulsion importante, plus l'écart d'énergie entre les deux photons sera important. On obtient donc un spectre tel que celui présenté sur la Figure 3-8, normalisé de manière à ce que l'aire sous le pic centré à 511 keV soit égale à 1, après soustraction du bruit de fond.

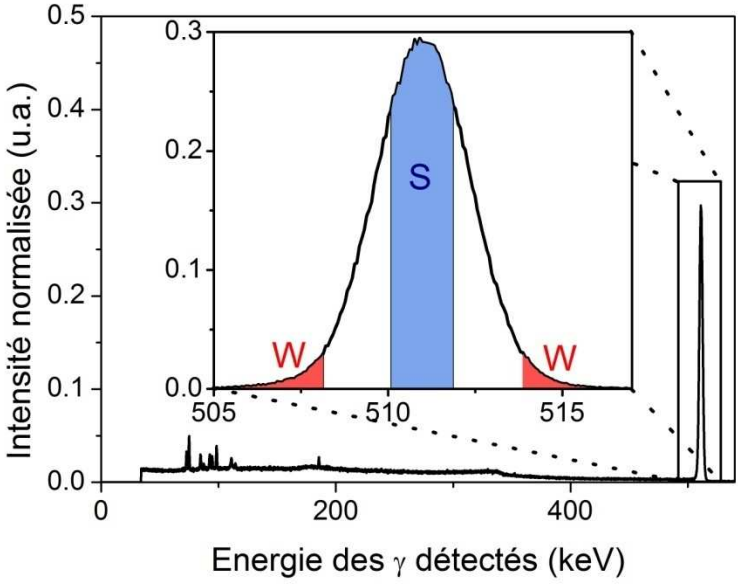


Figure 3-8: Représentation du spectre typique émis lors de l'analyse PAS et des paramètres S et W

De ce spectre deux grandeurs sont extraites :

- le paramètre S représentant l'aire sous la partie centrale du pic comprise entre 510,1 keV et 511,9 keV ;

- le paramètre W correspondant aux aires sous les ailes de la gaussienne, comprise entre les énergies de 502,9 keV et 508,1 keV pour la première zone et entre 513,9 keV et 519,1 keV pour la seconde zone.

La mesure d'un couple de paramètres (S, W) à différentes énergies incidentes de positrons (entre 0,3 keV à 28,1 keV) permet de sonder différentes profondeurs de l'échantillon (Figure 3-7 b). Les plus basses énergies permettent de sonder la surface et les énergies plus élevées d'analyser la profondeur de l'échantillon. La présence d'un défaut de type lacunaire, dans lequel la densité des électrons de cœur sera plus faible, induit l'annihilation avec un faible effet Doppler. Il est à noter que, de par la nature fortement ionique de UO_2, les positrons seront préférentiellement piégés autour des atomes d'oxygène et des lacunes d'uranium, ces deux entités étant chargées négativement.

Il est aussi possible de tracer l'évolution du paramètre S en fonction de W, ce qui permet d'obtenir des informations sur la concentration relative des différents défauts présents dans l'échantillon. En mesurant la pente de la droite formée par le couple (S, W) à différentes énergies, on peut attribuer un coefficient directeur à la prédominance d'un type de défauts.

Enfin, les données relatives à l'évolution de S ou W en fonction de l'énergie incidente des positrons obtenues sur un échantillon sont ajustées à l'aide du logiciel VEPFIT [VAN VEEN 1995]. Lors de l'ajustement, trois composantes ont été utilisées :

- Une composante de surface. Durant la phase de thermalisation, le positron peut capturer un électron et former un état lié e^+/e^- de type hydrogénoide appelé positronium. Cette capture se produit uniquement dans les milieux de faible densité électronique comme par exemple à la surface de l'échantillon.
- Une composante liée à un profil de défauts. Dans le modèle utilisé pour les ajustements, la concentration de défauts suit une répartition de forme gaussienne dont les paramètres caractéristiques sont : X_d, la profondeur du maximum de la gaussienne, FWMH, la largeur à mi hauteur, S_d et W_d qui correspondent aux valeurs des paramètres S et W au maximum de la couche de défauts.
- Une composante issue du matériau non endommagé, caractérisée par trois paramètres. S_{bulk} et W_{bulk}, c'est-à-dire la valeur de S et de W dans le cœur de l'échantillon, et L_{bulk} qui correspond à la longueur de diffusion caractéristique du positron dans le matériau.

La Figure 3-9 présente la proportion du signal émis par chacune de ces couches en fonction de l'énergie incidente des positrons.

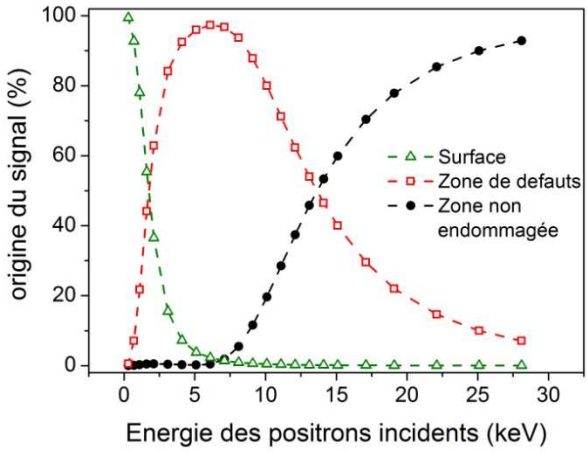


Figure 3-9 : Variation typique de l'origine du signal mesuré en fonction de l'énergie des positrons incidents pour un échantillon implanté puis recuit.

La Figure 3-9 montre que la composante de surface est dominante jusqu'à l'énergie de 1,6 keV et devient négligeable pour les énergies supérieures à 7keV. La composante de défauts est majoritaire entre les énergies de 3 keV et 15 keV. La zone non endommagée est prédominante pour les énergies supérieures à 15 keV.
Dans la suite de l'étude, nous présenterons l'évolution des paramètres S/S_{bulk} et W/W_{bulk} qui permettent de normaliser les échantillons et ainsi de les comparer entre eux. Lorsque la valeur 1 est atteinte, on peut considérer que les positrons se sont annihilés hors de la zone d'implantation du xénon.

ii. Résultats

La Figure 3-10 présente l'évolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positrons incidents (Figure 3-10-a), et l'évolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction du paramètre W/W_{bulk} (Figure 3-10-b), pour un échantillon poli puis recuit à 1000°C pendant 10h, et un échantillon ayant subi le même traitement suivi d'un recuit à 1600°C sous Varigon 5%. Sur le graphique S/S_{bulk} en fonction de l'énergie, les mesures expérimentales sont indiquées par des symboles tandis que les ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT sont figurés en traits pleins. Les profondeurs moyennes d'implantation des positrons à chaque énergie incidente sont aussi représentées sur un axe supplémentaire au-dessus du graphique.

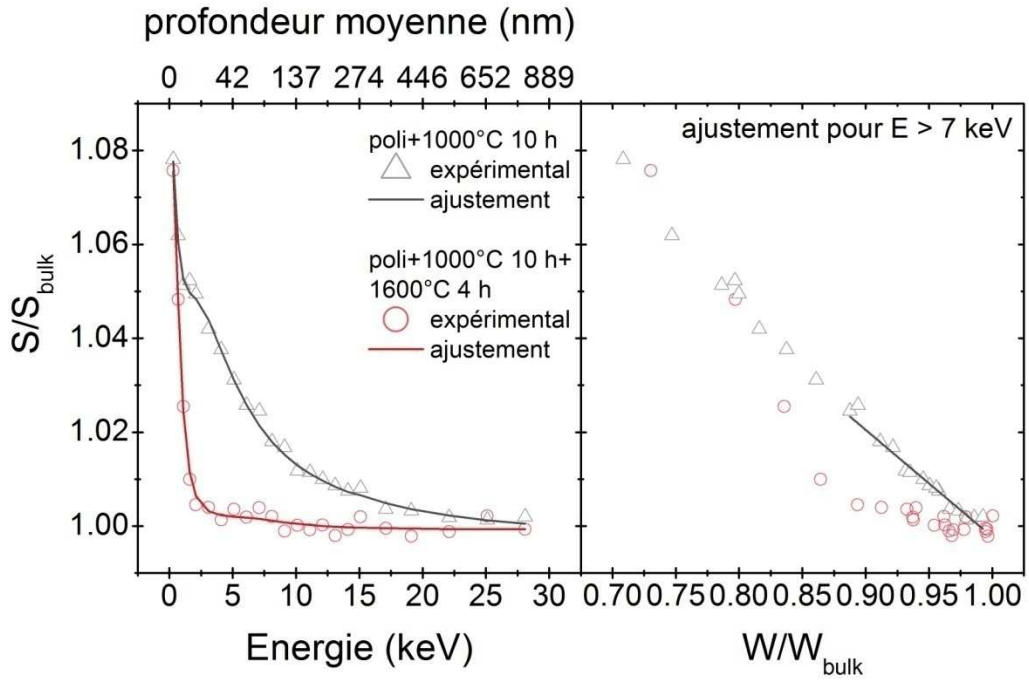


Figure 3-10 : Evolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positrons incidents et de S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} pour un échantillon poli puis recuit à 1000°C et pour un échantillon poli recuit à 1000°C puis à 1600°C sous Ar+ 5% H_2

L'échantillon poli puis recuit à 1000°C présente une valeur du paramètre S/S_{bulk} supérieure à 1 (jusqu'à ce que les positrons aient une énergie incidente supérieure à ~ 20 keV), mettant en évidence la présence de défauts lacunaires. Dans le cas de l'échantillon recuit à 1600°C, on observe que la valeur du bulk (S/S_{bulk} =1) est atteinte dès que les positrons ont une énergie supérieure à 2,5 keV. En dessous de cette énergie, la valeur élevée de S est liée à la formation de positronium à la surface de l'échantillon. Les ajustements de ces données à l'aide du logiciel VEPFIT sont présentés dans le Tableau 3-4.

échantillon	Défauts				Bulk			R ± 0, 02
	X_d (nm)	FWHM (nm)	S^*_d ± 0,001	W^*_d ± 0,0001	S_{bulk} ± 0,0004	W_{bulk} ± 0,0001	L_{bulk} (nm)	
Polis + 1000 °C 10 h	-47 ± 6	60 ± 7	0,5134	0,0434	0,4985	0,0478	249 ± 45	0,22
Polis + 1000 °C 10 h + 1600 °C 4 h					0,4975	0,0478	185 ± 22	

Tableau 3-4 : Paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT des données PAS sur un échantillon à petits grains poli puis recuit à 1000 °C et un échantillon poli puis recuit à 1000 °C 10 h et à 1600 °C 4 h.

Dans ce tableau, la couche de défauts de l'échantillon poli puis recuit à 1000 °C pendant 10 h a un paramètre X_d négatif, indiquant que le maximum de la gaussienne se trouve hors de l'échantillon. Afin de visualiser ces défauts, la Figure 3-11 présente la couche de défauts simulée par VEPFIT pour cet échantillon.

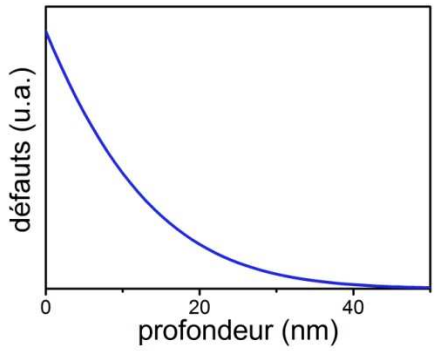


Figure 3-11: Profil de la couche de défauts utilisée pour l'ajustement de l'échantillon poli recuit à 1000 °C pendant 10 h

Sur cette figure on voit que les défauts sont concentrés dans les 20 premiers nm de l'échantillon. Pour l'échantillon ayant subi un recuit à 1600 °C, il n'a pas été nécessaire d'ajouter une couche de défauts lors de l'ajustement par VEPFIT. L'ajustement linéaire des donnée $S/S_{bulk}(W/W_{bulk})$, présenté sur la Figure 3-10-b, montre un alignement des points pour l'échantillon poli et recuit à 1000 °C pendant 10 h. Un coefficient directeur de la droite a pu être déterminé et caractérise le mélange de défauts présent dans cet échantillon. Pour l'échantillon recuit à 1600 °C, cet ajustement n'a pas été réalisé puisque nous avons montré l'absence de défauts.

Ces analyses PAS permettent donc :

- La validation de la technique d'analyse pour sonder les défauts présents dans UO_2 ;
  La validation du protocole de recuit des défauts de polissage.

En conclusion, nous avons montré qu'avant implantation, nos échantillons ont une rugosité négligeable, ne possèdent pas de défauts et se trouvent très proche de la stœchiométrie $UO_{2,00}$. Intéressons nous maintenant à l'implantation de xénon dans nos échantillons.

III. Implantation du xénon et caractérisations physico-chimique des échantillons de UO_2 implantés en xénon

Nous présenterons tout d'abord le choix des conditions d'implantation nous permettant de nous rapprocher des conditions de concentrations présentes dans le combustible en réacteur. Dans un second temps, nous caractériserons les propriétés microstructurales des échantillons implantés à l'aide de différentes techniques d'analyses.

Le xénon a été introduit dans les échantillons par implantation ionique. Les implantations ont été réalisées sur l'implanteur IMIO 400 de l'IPNL par Angela Perrat-Mabilon à température ambiante (15°C). Un porte échantillon a été spécialement développé pour permettre l'implantation simultanée d'un maximum de 32 échantillons. Lors de ces implantations, seule la partie centrale de l'échantillon, constituant un disque de 3 mm de rayon, a été implantée De plus, des implantations à 600°C ont également été réalisées afin de nous approcher des températures du combustible atteintes dans un REP en fonctionnement. A cette température, nous avons vu au chapitre II que les interstitiels d'oxygène sont mobiles.

III.1. Choix des conditions d'implantation

Une simulation du profil de concentration de xénon a tout d'abord été réalisée à l'aide du logiciel SRIM [ZIEGLER 1985]. Elle est représentée sur la Figure 3-12 pour l'implantation d'ion $^{136}Xe^{2+}$ à l'énergie de 800 keV et à la fluence de 10^{16} Xe.cm^{-2}.

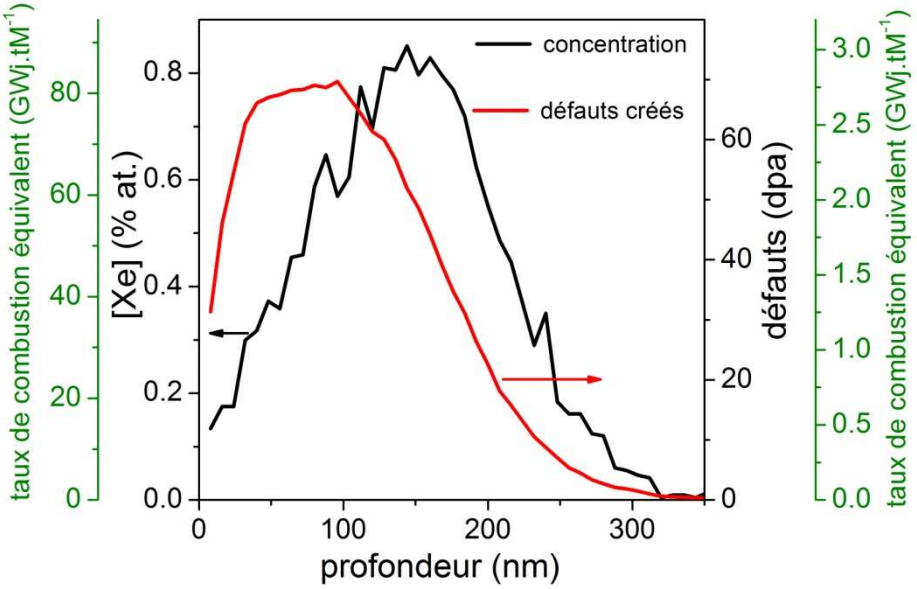


Figure 3-12: Profils de concentration de xénon (échelle de gauche) et de défauts (échelle de droite) induits par l'implantation de $^{136}Xe^{2+}$ à 800 keV à la fluence de 10^{16} Xe.cm^{-2} calculés par le logiciel SRIM [ZIEGLER 1985]

Ce profil suit une répartition de forme quasi gaussienne ayant un maximum à 140 nm de la surface. La concentration au maximum est de 0,8 % at. valeur caractéristique de la concentration de xénon présente dans du combustible irradié jusqu'à un taux de combustion de 85 GWj.tM^{-1}. Nous avons donc choisi de réaliser des implantations à deux fluences différentes : 10^{15} Xe.cm^{-2} et 10^{16} Xe.cm^{-2}, ce qui nous permet d'étudier le comportement du xénon pour des concentrations équivalentes à celles atteintes à faible taux de combustion (~8,5 GWj.tM^{-1}) et en fin de vie du combustible (>50 GWj.tM^{-1}).
La Figure 3-12 montre également la simulation SRIM du profil de défauts. Matzke *et al* [MATZKE 1994] indiquent que le combustible subit 1000 dpa lors d'une irradiation jusqu'à un taux de combustion de 40 GWj.tM^{-1}. Or, la simulation montre que 70 dpa sont générés lors de l'implantation à 10^{16} Xe.cm^{-2}, ce qui équivaut à la quantité de défauts créés par une irradiation jusqu'à un taux de combustion de 2,8 GWj.tM^{-1}.
Matzke précise qu'un grand nombre de défauts créés est instantanément guéri. Une étude de Staicu *et al.* [STAICU 2010] a montré que, dans des échantillons dopés en plutonium, le nombre de défauts résiduels créés par les désintégrations, était environ 10 fois inférieur aux prédictions de SRIM. Van Brutzel *et al.* [VAN BRUTZEL 2006] ont simulé par dynamique moléculaire l'impact d'un alpha de 80 keV dans l'UO_2. Ils ont calculé que l'ion incident engendrait 25852 déplacements mais n'induisait, après recombinaison des défauts, la formation que de seulement 404 défauts ponctuels. Selon cette étude, 98,5 % des déplacements n'induisent donc pas la formation de défauts. Nous pouvons donc estimer que la concentration de défauts est, au maximum, 10 fois moins grande que celle donnée par la simulation SRIM.

Intéressons-nous maintenant au rendement de pulvérisation dans les conditions d'implantation que nous avons choisies. Lors de l'implantation, des cascades de collisions sont créées et peuvent se propager jusqu'à la surface. Ces cascades transfèrent de proche en proche de l'énergie aux atomes constitutifs de la matrice. Lorsque la cascade de collisions atteint la surface, les atomes superficiels sont éjectés si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison des atomes avec les atomes des couches inférieures (appelée énergie de

surface). Dans ses travaux de thèse, F. Haranger [HARANGER 2003] définit l'énergie de liaison de surface E_S comme la moitié de l'enthalpie de vaporisation d'UO_2 à 300 K (2,68 eV). Le logiciel SRIM, simulant les cascades de collisions, permet le calcul du nombre d'atomes pulvérisés par ion incident (cf. Figure 3-13).

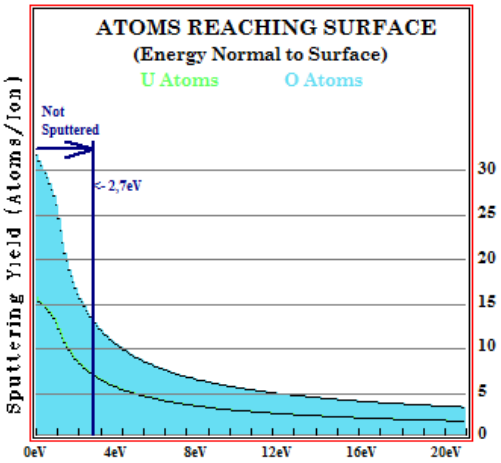


Figure 3-13 : Taux de pulvérisation de la surface d'UO_2 induit par l'implantation d'ions Xe de 800keV calculé par le logiciel SRIM. Seuls les atomes ayant une énergie supérieure à 2,7 eV peuvent être pulvérisés.

Pour des ions xénon de 800 keV, la simulation prévoit que 7 atomes d'uranium et 13,1 atomes d'oxygène, ayant une énergie supérieure à 2,7 eV, soient pulvérisés par ion incident, soit, en moyenne, 20 atomes pulvérisés par ion incident. Le dioxyde d'uranium étant défini par une densité d'atomes de $7{,}2 \times 10^{22}$ at.cm^{-3} (sans différentiation entre les atomes d'oxygène et d'uranium), ce rendement de pulvérisation correspond à une épaisseur abrasée de 27 nm pour les implantations à 1×10^{16} at.cm^{-2} et de 2,7 nm pour une implantation de 1×10^{15} at.cm^{-2}.

III.2. Caractérisations physico-chimique des échantillons après implantation

Afin de faciliter le repérage des échantillons, nous avons choisi une nomenclature permettant de caractériser chaque échantillon implanté par deux lettres comme présenté sur le Tableau 3-5. La première lettre caractérise la taille des grains de l'échantillon (G ou P), et la seconde lettre, la fluence et la température d'implantation (b, h, B ou H).

Taille des grains	G → échantillon à gros grains (22 µm)	P → échantillon à petit grains (8 µm)
Condition d'implantation	b → implantation à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 15 °C	h → implantation à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 15 °C
	B→implantation à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 600 °C	H → implantation à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 600 °C

Tableau 3-5 : Nomenclature des échantillons implantés

III.2.a. Contrôle de la stœchiométrie des échantillons.

Nous avons vu au chapitre II que les échantillons sont susceptibles d'être suroxydés si les conditions de recuit ne sont pas contrôlées. Nous avons donc mis en place un protocole nous permettant de contrôler la stœchiométrie des échantillons par comparaison avec un échantillon témoin. Ce protocole est constitué de deux étapes. Dans un premiers temps, la spectroscopie d'émission de photoélectrons (XPS) nous a permis de contrôler la stœchiométrie d'un échantillon recuit à 1000°C pendant 10 h sous vide secondaire. Cet

échantillon de référence a ensuite été utilisé lors des analyses par rétrodiffusion élastique résonante (NBS) pour le contrôle de la stœchiométrie des autres échantillons.

i. Détermination de la stœchiométrie d'un échantillon de référence par XPS

L'analyse XPS d'un échantillon recuit sous vide secondaire a été réalisée à la société Science et Surface sur un appareil Quantera de la marque Physical Electronics® ayant une résolution de 0,6 eV. Cette analyse consiste à collecter les photoélectrons émis suite à une excitation induite par un rayonnement de 1486,6 eV issue de la raie K_α de l'aluminium. La différence d'énergie des électrons détectés par rapport à 1486,6 eV correspond à l'énergie de liaison des électrons dans le matériau, elle-même dépendante des degrés d'oxydation de U et O. Selon Santos *et al.* [SANTOS 2004], 95 % des électrons émis proviennent des trois premiers nanomètres de l'échantillon. Au cours de cette analyse, nous nous sommes focalisés sur une gamme d'énergie comprise entre 370 et 400 eV, dans laquelle se trouvent les bandes $U_{4f}^{5/2}$ et $U_{4f}^{7/2}$. La Figure 3-14 représente les spectres XPS obtenus, lors de notre analyse d'un échantillon recuit sous vide à 1000°C pendant 10 h, ainsi que les résultats obtenus par Santos *et al.* [SANTOS 2004] sur de l'UO_2 SIMFUEL non suroxydé.

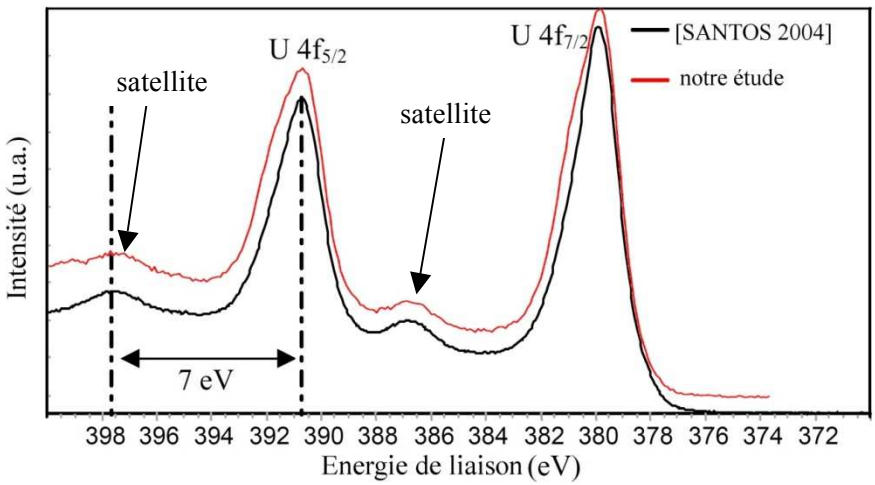


Figure 3-14: Spectres XPS des bandes $U4f_{5/2}$ et $U4f_{7/2}$ et des satellites obtenus sur de l'UO_2 non oxydé par Santos et al [SANTOS 2004] et sur un échantillon recuit à 1000°C pendant 10 h.

Notre spectre a été décalé de 2 eV afin de faire coïncider les deux pics $U4f_{5/2}$ et $U4f_{7/2}$. Ce décalage est induit par l'utilisation d'un faisceau d'électrons permettant de neutraliser les charges induites par l'émission de photoélectrons. Santos *et al.* indiquent que l'écart en énergie entre la position des satellites, situés à une énergie d'environ 398 eV, et le pic $U4f_{5/2}$ est un bon indicateur du degré d'oxydation de l'uranium. L'écart de 7 eV, que nous retrouvons dans les deux études, indique que le degré d'oxydation de l'uranium est U^{IV}, démontrant ainsi l'absence d'oxydation de l'échantillon recuit sous vide secondaire pendant 10 h.

ii. Détermination des profils d'oxygène par NBS

L'analyse NBS nous permet de déterminer les profils de concentration en oxygène dans les échantillons sur une profondeur d'environ 1µm. Elle est basée sur l'interaction des noyaux $^4He^{2+}$ de 7,5 MeV avec les noyaux oxygène, dans la réaction nucléaire résonante $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$, et avec l'uranium par l'interaction coulombienne. Le principe de la technique d'analyse est décrit plus en détail annexe A (page 181). La section efficace de l'interaction avec l'oxygène a été mesurée par Chevarier et al. [CHEVARIER 1988] et est présentée sur la Figure 3-15-a. Elle présente trois pics de résonance à 7500, 7150 et 6900 keV. L'énergie des ions rétrodiffusés

ou émis à un angle de 172°C est mesurée. La Figure 3-15-b présente un spectre typique ainsi obtenu. Le spectre peut être décomposé en deux signaux distincts :

- Les ions He^{2+} rétrodiffusés par l'uranium ont des énergies allant jusqu'à 7000 keV.
- Les ions He^{2+} émis par l'oxygène ont des énergies allant jusqu'à 2700 keV.

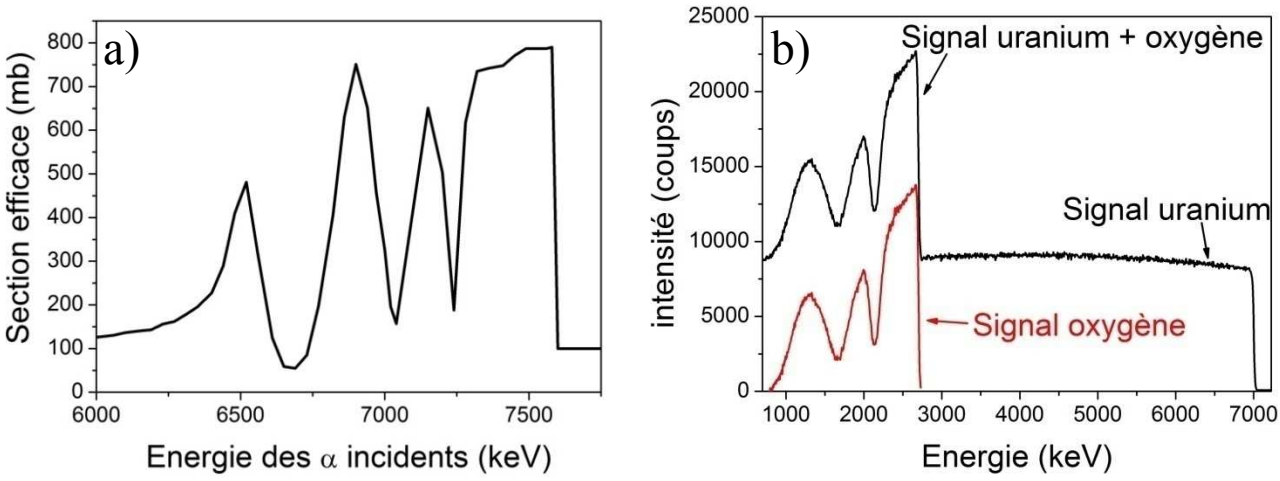


Figure 3-15: (a) Fonction d'excitation de la réaction $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$ mesurée à un angle de détection de 172° [CHEVARIER 1988]. (b) Spectre NBS obtenu sur un échantillon poli et recuit à 1000°C sous vide secondaire

Afin d'isoler la composante oxygène, nous avons retranché au signal total (uranium et oxygène) le signal moyen émis par le noyau d'uranium aux énergies comprises entre 2800 keV et 3000 keV, ce qui revient à considérer que le signal émis par l'uranium est constant pour les énergies inférieures à 2700 keV. En réalité, l'intensité du signal diminue légèrement pour les faibles énergies ce qui entraîne une erreur dépendant du signal émis par l'oxygène. Dans notre étude nous nous focaliserons uniquement sur les énergies comprises entre 2200 keV et 2700 keV, ce qui correspond au premier micromètre de l'échantillon. Dans cette gamme d'énergie, l'erreur maximum se trouve à 2200 keV, où l'intensité d'oxygène est la plus faible, et est inférieure à 12 %. La comparaison des spectres du signal d'oxygène obtenu sur un échantillon de référence et sur un échantillon de stœchiométrie inconnue nous permet de déterminer un profil d'oxydation de l'échantillon.

La Figure 3-16 présente les spectres d'oxygène mesurés sur un échantillon de référence analysé par XPS (poli puis recuit à 1000°C sous vide), et un échantillon poli, recuit à 1000°C sous vide, recuit à 1600°C sous Varigon 5% puis implanté.

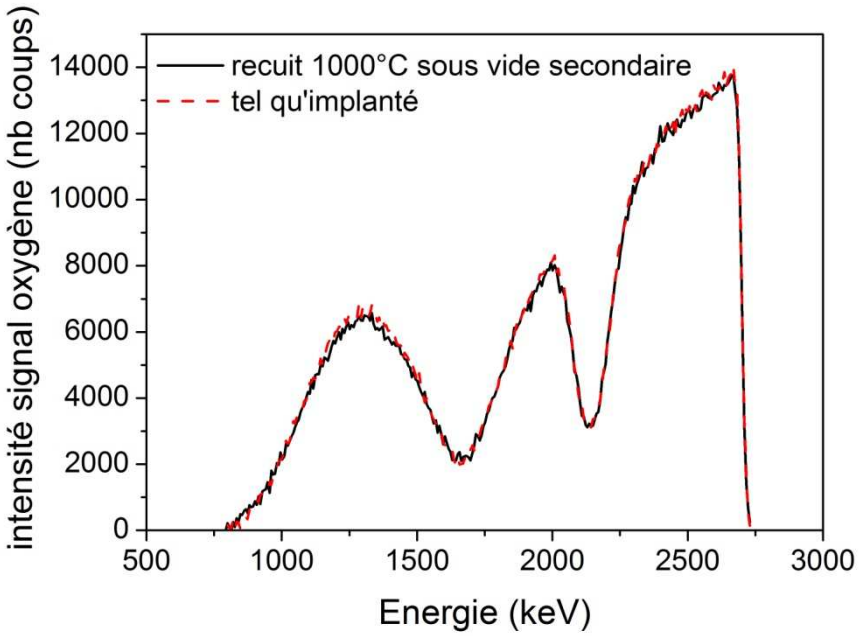


Figure 3-16 : Comparaison des signaux oxygène mesurés par NBS sur un échantillon recuit à 1000°C sous vide et un échantillon tel qu'implanté

On n'observe pas de modification du profil, démontrant ainsi que ni le recuit à 1600 °C ni l'implantation n'ont entraîné d'oxydation des échantillons.

Après avoir vérifié la stœchiométrie des échantillons implantés, nous avons cherché à déterminer les modifications structurales induites par l'implantation.

III.2.b. Etude des défauts induits par l'implantation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les échantillons après implantation afin de mettre en évidence les défauts créés. Afin d'observer la microstructure et tenter de déterminer la répartition en profondeur des défauts, nous avons réalisé des analyses par microscopie électronique en transmission (MET). Nous avons cherché également à caractériser les défauts de type lacunaire par annihilation de positrons. L'environnement local a enfin été étudié par microspectroscopie Raman.

i. Analyses de la microstructure par microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission nous permet d'observer directement les défauts présents dans l'échantillon (présence de dislocations ou de bulles de xénon). Les analyses MET ont été réalisé par Thierry Epicier, responsable de la plateforme CLYM à l'INSA de Lyon, sur un microscope JEOL 2010F de 200 keV. Les lames minces ont été préparées par la technique FIB (Focused Ion Beam) par la société SERMA technologie [SERMA 2012].

Une lame mince a été prélevée sur un échantillon à gros grains implanté à 10^{16} Xe.cm^{-2}(Gh). La Figure 3-17 présente un cliché MET obtenu sur cette lame. Afin de corréler le cliché obtenu aux effets de l'implantation, les profils de concentration en xénon et de défauts ont été juxtaposés au cliché MET.

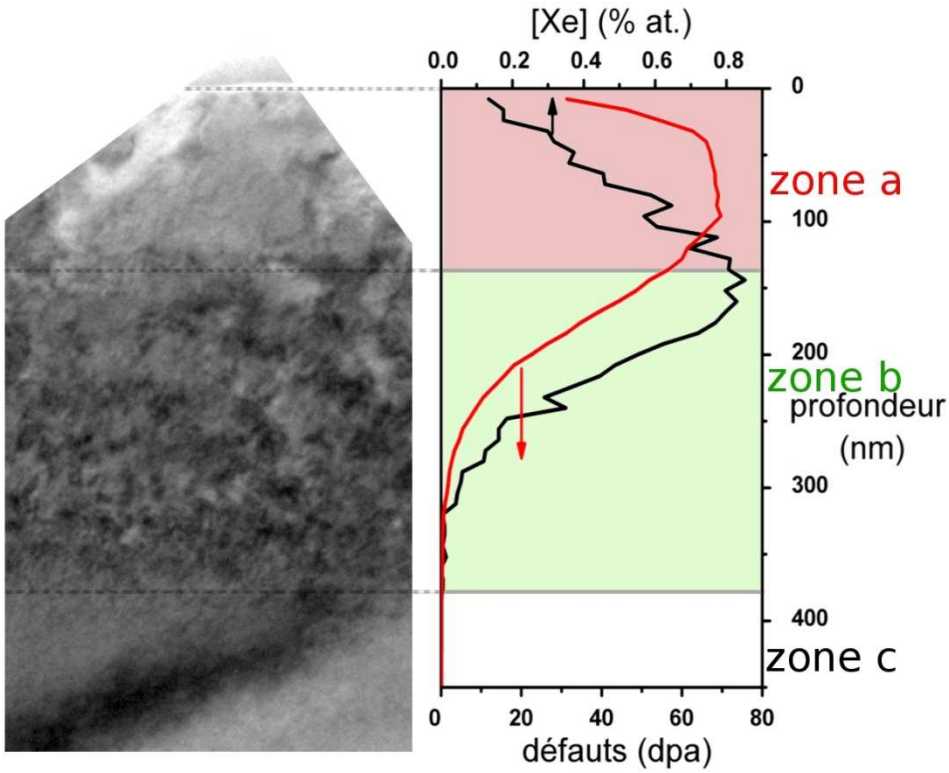


Figure 3-17 Cliché MET obtenu sur l'échantillon Gh. Les profils de concentration en Xe (en noir) et de défauts (en rouge) simulés par SRIM sont aussi représentés à droite du cliché pour indiquer la zone d'implantation du xénon.

On peut distinguer trois zones : dans la première (zone a), qui s'étend de la surface jusqu'à environ 135 nm, on observe peu de variations de contrastes indiquant la présence d'un faible nombre de dislocations; dans une seconde (zone b) comprise entre 135 et 380 nm, on observe un fort contraste induit par un endommagement plus important; enfin, au-delà de 380 nm (zone c), aucun défaut n'est observable.

Le microscope électronique utilisé est équipé d'un détecteur HAADF ("*High Angle Annular Dark Field*") permettant de détecter les électrons diffusés à grand angle. Ce type de détecteur est utilisé en focalisant le faisceau d'électrons et en balayant l'échantillon (mode STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy). L'intensité détectée est directement proportionnelle à la densité d'atomes contenue dans l'épaisseur de la lame. Ceci permet de s'affranchir des interférences détectées en mode conventionnel (contrastes observés sur la Figure 3-17 induit par des interférences entre les électrons) et on obtient ainsi des clichés complémentaires de ceux réalisés en mode classique. La Figure 3-18 présente d'une part, une cartographie réalisée à l'aide de ce mode de détection et d'autre part, les profils de défauts et de concentration en xénon simulés par SRIM.

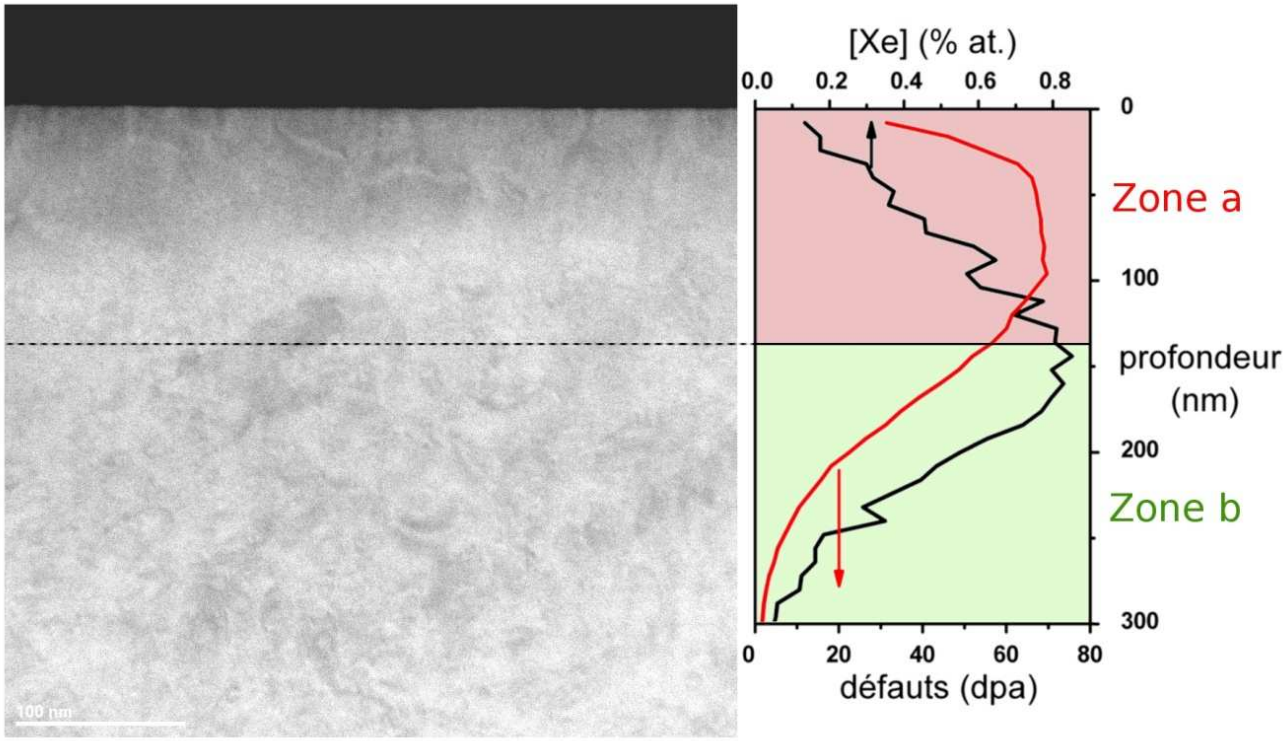


Figure 3-18 : Cartographie STEM obtenu à l'aide du détecteur HAADF sur un échantillon Gh

Sur cette cartographie, les contrastes que nous pouvons observer sont induits par des dislocations. On distingue les deux premières zones précédemment décrites : en surface une zone avec peu de défauts (zone a), et une zone plus endommagée au-delà de 135 nm (zone b). On notera qu'aucune forme circulaire n'est visible sur l'ensemble du cliché, indiquant qu'aucune bulle de xénon n'est formée lors de l'implantation.

Nous avons donc cherché à interpréter ces résultats. Pour cela, nous avons représenté sur la Figure 3-19 l'évolution du nombre de dpa par fraction atomique de xénon à partir de la simulation SRIM.

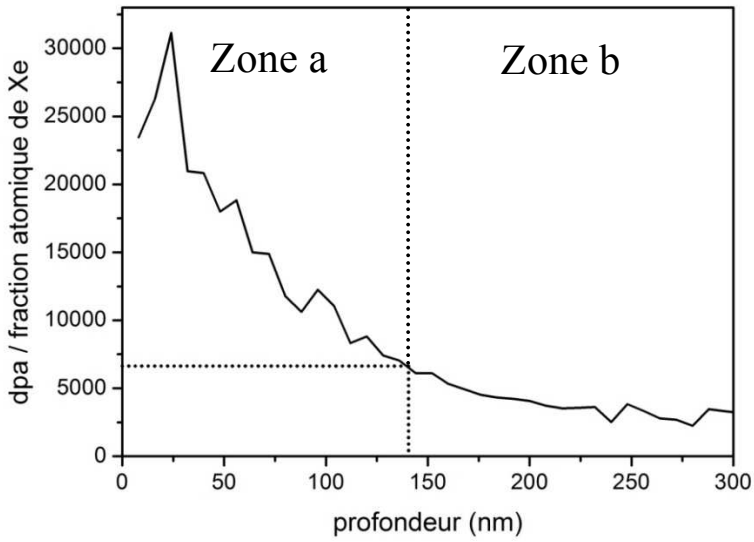


Figure 3-19 : Nombre de dpa par fraction atomique de xénon en fonction de la profondeur

On observe une décroissance de ce rapport en fonction de la profondeur, indiquant que de moins en moins de défauts sont disponibles pour accueillir un atome de xénon. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il pourrait exister une valeur seuil en dessous de laquelle le nombre de défauts serait trop faible pour incorporer les atomes de xénon implantés. Ce qui induirait des distorsions du réseau et permettrait d'expliquer la formation des deux zones observées sur le cliché de la Figure 3-18. Au dessus de ce seuil, les lacunes créées pourraient permettre d'accommoder les contraintes induites par le xénon. Nous avons observé sur les clichés de microscopie une transition de zone vers 135 nm. Le rapport calculé à cette profondeur est de 7000 dpa par atome de xénon. Par ailleurs, Martin *et al.* [MARTIN 2011] ont calculé par dynamique moléculaire le nombre de recombinaisons des défauts subsistant après une cascade de collisions. Ils ont montré un taux de recombinaison de 80% à 95 % pour les défauts d'uranium et de 98% à 99 % pour les défauts d'oxygène. On peut donc estimer que ce seuil correspondrait à un nombre compris entre 100 et 600 lacunes d'uranium par atome de xénon, suivant le taux de recombinaison considéré.

Expérimentalement, Garrido *et al*. [GARRIDO 2008] ont obtenu un résultat similaire en implantant du xénon de 470 keV à différentes fluences dans des monocristaux de UO_2. La profondeur de pénétration moyenne des ions est de 83 nm. La Figure 3-20 présente la fraction d'atomes d'uranium déplacés déterminée par analyse RBS-C en fonction de la profondeur pour plusieurs fluences d'implantations.

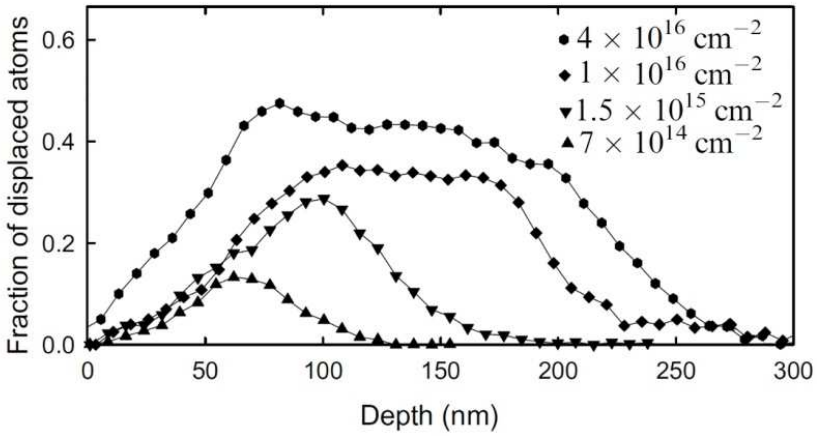


Figure 3-20: Fraction d'atomes d'uranium déplacés dans des échantillons monocristallins en fonction de la profondeur pour des implantations de xénon à 470 keV réalisés à différentes fluences [GARRIDO 2008]

Pour une fluence de $1x10^{16}$ Xe.cm^{-2}, on observe la formation d'une zone d'endommagement comprise entre 100 et 200 nm, ce qui pourrait correspondre à la zone b mise en évidence sur les clichés MET (Figure 3-17).

ii. Analyse de l'environnement local des ions oxygène de la matrice après implantation par micro-spectroscopie Raman

ii.a. Descriptif de la technique

La spectroscopie Raman permet de sonder les modes de vibrations des réseaux oxygène (cf. chapitre II). Les modifications des intensités des pics détectés nous permettent de déterminer qualitativement des modifications de structures cristallines induites par la présence de défauts.
La spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière : Les atomes de l'échantillon sont excités à l'aide d'un laser, ce qui entraîne une transition des électrons des atomes vers un état virtuel (état se trouvant entre la bande de valence et la bande de conduction de UO_2). Lorsque les vibrations de la matrice entraînent une variation de la polarisabilité des atomes constitutifs, la désexcitation de l'électron induit une variation de l'énergie du photon réémis par rapport au photon absorbé dans un très faible nombre de cas (environ $1/10^5$). Si un phonon est annihilé durant le processus, l'électron peut se désexciter vers un état de plus basse énergie que son état d'origine, entraînant l'émission d'un rayonnement plus énergétique. De manière similaire, une partie de l'énergie du photon initial peut être convertie en vibrations de la matrice et le photon émis aura alors une énergie inférieure au photon incident. Cette différence d'énergie nous permet donc de caractériser les modes de vibration du cristal.

Ces analyses ont été réalisées avec l'appui de Guillaume Guimbretière dans le cadre d'une collaboration avec le CEMHTI d'Orléans. Un spectromètre Raman Renishaw InVia ayant une résolution de 3 cm^{-1} a été utilisé. La source excitatrice est un laser Hélium-Néon de longueur d'onde de 633 nm. Nous avons analysé une surface d'environ 2 µm² au centre des grains afin de nous affranchir de l'influence des joints de grains.
Afin d'estimer la profondeur sondée, on utilise la formule permettant de connaître l'intensité du faisceau laser I_x à une profondeur x :

$$I_x = I_0 e^{-\alpha_{abs} \times x}$$
$$\text{avec} \quad \alpha_{abs} = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad \textbf{3-1}$$

Dans cette équation, I_0 représente l'intensité à la surface de l'échantillon, α_{abs} le coefficient d'absorption de l'échantillon et x la profondeur considérée, λ la longueur d'onde utilisée et k le coefficient d'extinction (correspondant à la partie imaginaire de l'indice de réfraction de UO_2). La valeur du coefficient k a été estimée à environ 0,3 pour la longueur d'onde 633 nm, soit une valeur de α_{abs} de $5{,}9x10^{-3}$nm^{-1} [SEIKHAUS 2009] [CHEN 2010]. Ceci nous permet d'estimer que 95% de l'intensité initiale est absorbée dans les 500 premiers nm de l'échantillon, *i.e.* que cette zone est à l'origine de 95 % du signal observé. De même, les 120 premiers nm sont à l'origine de 50% du signal détecté.

ii.b. Acquisition et traitement des données

Lors des expériences, nous avons mesuré les photons émis avec un décalage en nombre d'onde compris entre 182 cm^{-1} et 842 cm^{-1}. Comme nous l'avons présenté au chapitre II, cette gamme de nombre d'onde permet de sonder les modes de vibration T_{2g}, vibrant à 445 cm^{-1}, et induits par des oscillations transverses des atomes d'oxygène. Le mode T_{1u} vibrant à 578 cm^{-1} est induit par des oscillations longitudinales des atomes d'oxygène. Ce mode est activé en spectroscopie Raman par la présence de défauts dus à l'implantation (ou à l'irradiation) dans UO_2 (Cf. Chapitre II) .

Afin de vérifier la reproductibilité des spectres, nous avons réalisé trois acquisitions successives sur des zones différentes de l'échantillon (10 spectres par zone). Une analyse en composante principale (transformation statistique permettant d'extraire une information similaire à tous les spectres) a ensuite été calculée à l'aide du logiciel WiRE™ 3.0, pour s'affranchir des « ghosts » (pics induits par la détection d'un signal parasite ne provenant pas de l'échantillon). Les composantes principales ont ensuite été normalisées de manière à ce que leur aire soit égale à 1. Afin de retrancher le bruit de fond, nous avons effectué un ajustement, par un polynôme d'ordre 5, des nombres d'ondes hors de notre zone d'intérêt ([182 ; 300] cm^{-1} et [750 ; 882] cm^{-1}). On notera qu'aucun pic n'est observable dans ces gammes de nombre d'onde.

ii.c. Résultats et comparaison avec la littérature

Nous avons cherché à caractériser les modifications structurales induites par l'implantation de xénon dans nos échantillons. La Figure 3-21-a présente les spectres obtenus sur des échantillons non implantés et implantés à 10^{16} $Xe.cm^{-2}$. La Figure 3-21-b présente, pour comparaison, des résultats obtenus par Guimbretière *et al.* [GUIMBRETIERE 2012] sur des échantillons d'UO_2 irradié avec des α de 25 MeV.

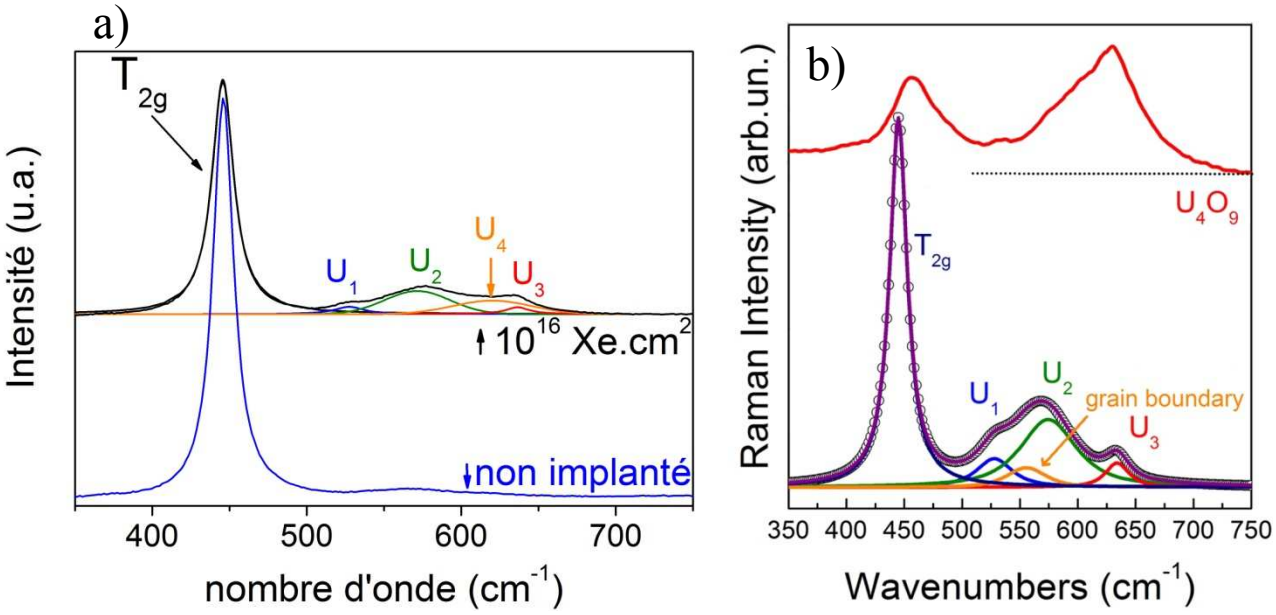


Figure 3-21: Spectres Raman obtenus sur (a) des échantillons du lot G implanté à 10^{16} $Xe.cm^{-2}$ et non implanté. (b) sur un échantillon irradié avec des He de 26 MeV et un échantillon de U_4O_9 [GUIMBRETIERE 2012]

On observe une diminution de la raie T_{2g} induite par l'implantation, traduisant l'apparition de désordre dans la matrice. On observe aussi que l'implantation induit l'apparition d'un massif constitué de plusieurs pics entre les fréquences 500 et 700 cm^{-1}. La comparaison avec les résultats de Guimbretière *et al.* [GUIMBRETIERE 2012] (Figure 3-21-b) nous permet d'attribuer les différents pics à des modes de vibration dans la matrice. Ces auteurs attribuent le pic U_2, observé à 574,5 cm^{-1}, à une activation du mode T_{1u} induit par l'endommagement créé par l'implantation. La bande U_3, à 635 cm^{-1} est attribuée à la formation locale de la structure U_4O_9 dont un spectre, présenté sur la Figure 3-21-a, laisse apparaitre un pic très marqué à ce nombre d'onde. Cette suroxydation serait liée à un réarrangement des atomes d'oxygène de l'échantillon et ne proviendrait pas d'une sur-stœchiométrie globale de l'échantillon. Ces auteurs attribuent donc le pic U_1 à une sous-stœchiométrie (UO_{2-x}) locale induite par l'irradiation.

Cependant, dans notre étude, nous observons des différences significatives avec les pics observés par Guimbretière *et al.*. Tout d'abord, nous n'observons pas le pic intermédiaire attribué aux joints de grains entre les pics U_1 et U_2, ce qui est, cohérent avec le fait que nous avons analysé seulement le centre des grains. Afin de pouvoir ajuster correctement le massif de défauts, nous avons été amenés à ajouter une autre composante entre la bande U_2 et U_3. Cette composante pourrait être liée à la présence de xénon sous forme dissoute dans les matériaux, mais des études complémentaires restent à réaliser pour déterminer de manière certaine son origine.
La faible intensité du pic U_3, attribué à l'oxydation, et le fait que les bandes U_1 et U_3 aient des aires similaires nous indiquent que les zones sondées ne sont pas oxydées puisque nous ne retrouvons pas un pic caractéristique de U_4O_9.

En conclusion, cette technique nous permet de mettre en évidence des similarités entre les défauts induits par l'implantation à 10^{16} Xe.cm^{-2} et par des irradiations avec des ions He^{2+} de 25 MeV. Cependant des différences substantielles entre les deux irradiations ont pu être observées et pourraient faire l'objet d'études plus approfondies.

iii. Analyse des défauts lacunaires créés lors de l'implantation par spectroscopie d'annihilation de positrons.

Des études par annihilation de positrons ont été réalisées sur les échantillons du lot Ph et Pb afin de déterminer l'influence de la fluence d'implantation et sur un échantillon du lot Gh afin d'étudier l'impact de la taille des grains. Les résultats expérimentaux et les ajustements réalisés à l'aide du modèle précédemment décrit sont présentés sur la Figure 3-22.

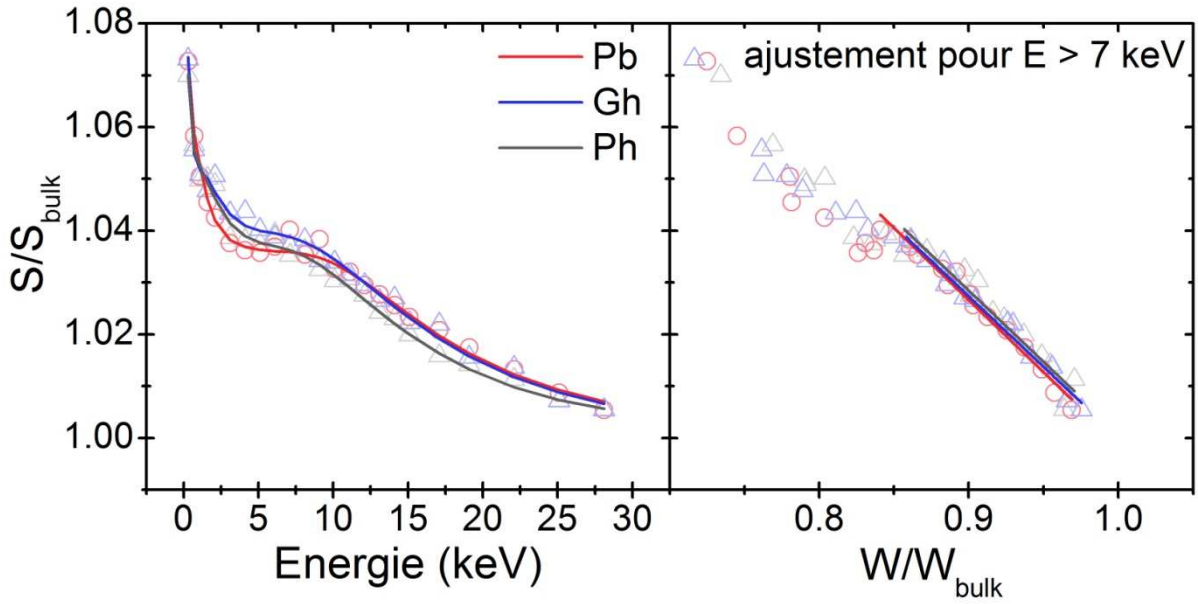


Figure 3-22: Evolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie (gauche) et en fonction du paramètre W/W_{bulk} (droite) pour différents échantillons implantés.

On observe tout d'abord une évolution du paramètre S/S_{bulk} similaire pour les deux échantillons Ph et Gh. Pour l'échantillon Pb, cette valeur diminue plus brutalement et atteint une valeur plateau. L'évolution des

S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} nous montre que, pour les énergies supérieures à 7 keV, les points sont alignés suivants des droites ayant des coefficients directeurs similaires.

Lors de l'implantation, seulement la partie centrale de la pastille a été implantée. Or, l'analyse positron recouvre tout l'échantillon, incluant donc la périphérie non implantée. Les paramètres S et W induits par l'implantation, appelé S^*_d et W^*_d, sont définis par la relation 3-2 :

$$S_d = S_d^* \times k + S_{bulk}(1-k) \quad \leftrightarrow \quad S_d^* = \frac{(S_d - S_{bulk})}{k} + \overline{S_{bulk}}$$
$$W = W_d^* \times k + W_{bulk}(1-k) \quad \leftrightarrow \quad W_d^* = \frac{(W_d - W_{bulk})}{k} + \overline{W_{bulk}} \qquad \textbf{3-2}$$

Dans cette relation, k représente le rapport de la surface implantée sur la surface totale, S_d, W_d, S_{bulk} et W_{bulk} les paramètres d'ajustement donnés par VEPFIT et S^*_d et W^*_d les paramètres S et W induits par l'implantation. $\overline{S_{bulk}}$ = 0,4993, et $\overline{W_{bulk}}$ = 0,0478 correspondent aux valeurs moyennes des paramètres S_{bulk} et W_{bulk} sur l'ensemble des échantillons mesurés.

Le Tableau 3-6 présente les différents paramètres d'ajustement des données obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT pour ces échantillons.

échantillon	Défauts				Bulk			R ± 0.02
	X_d (nm)	FWHM (nm)	S^*_d ± 0.001	W^*_d ± 0.0001	S_{bulk} ± 0.0004	W_{bulk} ± 0.0001	L_{bulk} (nm)	
Ph	41 ± 6	68 ± 10	0.532	0.0373	0.5044	0.0469	193 ± 26	0.29
Pb	72 ± 4	67 ± 4	0.532	0.0362	0.5002	0.0479	228 ± 33	0.27
Gh	40 ± 2	60 ± 2	0.534	0.0362	0.5031	0.0474	241 ± 26	0.27
Simulation SRIM	83	180						

Tableau 3-6 : Paramètre d'ajustement obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT des données PAS obtenues sur des échantillons tels qu'implantés. Les défauts simulés par SRIM sont aussi présentés.

Ce tableau nous montre que la profondeur moyenne des profils de défauts (X_d) créés par l'implantation varie en fonction de la fluence d'implantation. Pour les deux échantillons implantés à forte fluence, le maximum de défauts se trouve vers 40 nm alors que pour l'échantillon implanté à faible fluence, cette profondeur est estimée à 72 nm. On notera que pour l'échantillon implanté à faible fluence, la profondeur du maximum est assez proche de la simulation SRIM (83 nm avec un ajustement gaussien du profil de défauts) mais que la largeur à mi-hauteur est beaucoup plus faible que la simulation SRIM qui est de 180 nm. Ces résultats sont aussi cohérents avec l'étude de Garrido *et al.* [GARRIDO 2008] qui observe une augmentation de la profondeur de la couche de défauts avec l'augmentation de la fluence d'implantation (cf. Figure 3-20)

On remarquera que les pentes R, caractéristiques des natures des défauts, sont similaires pour les trois échantillons, ce qui nous indique que des défauts de même type sont créés quelle que soit la fluence d'implantation et la taille des grains.

Les valeurs du paramètre S^*_d, relatif à la nature et à la concentration de défauts dans la zone analysée, sont assez similaires pour les deux fluences d'implantation et les deux tailles de grains. Ceci peut être interprété de deux manières différentes :

- soit la quantité de défauts créés est similaire quelle que soit la fluence d'implantation, ce qui pourrait s'expliquer par des recombinaisons des défauts ;

- soit l'intégralité des positrons est piégée dans les défauts présents et une augmentation de la concentration de défauts n'entraine pas de modification du paramètre S^*_d.

Labrim *et al.* [LABRIM 2006] ont déterminé que la valeur S/S_{bulk} de 1,063 était caractéristique des lacunes d'uranium. Cette valeur n'est pas atteinte dans nos expériences (cf Figure 3-22), nous pouvons conclure que les défauts ont donc une taille inférieure aux lacunes d'uranium et ne permettent donc pas la formation de positronium. Ceci nous montre de manière indirecte qu'aucune bulle de xénon n'est formée lors de l'implantation, en accord avec les clichés MET.

En conclusion, nous pouvons déduire de ces analyses qu'une couche de défauts a été créée en surface des échantillons dont la profondeur varie en fonction de la fluence d'implantation mais qui ne contient pas de bulles de xénon.

En conclusion, l'implantation induit donc la formation de défauts dans l'échantillon. On observe une première zone dans les 135 premiers nm faiblement endommagée. Une seconde zone entre 135 et 380 nm contient un grand nombre de dislocations.

IV. Détermination des profils de concentration de xénon dans UO_2

L'étude de l'évolution des profils de xénon au cours des différents traitements est un point central de notre protocole. Afin de l'étudier expérimentalement, nous avons utilisé la microsonde ionique. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un SIMS IMS 6F de marque CAMECA par Louis Raimbault dans le cadre d'une collaboration avec l'Ecole des Mines de Paris à Fontainebleau. Dans un premier temps nous décrirons le fonctionnement et les paramètres de l'analyse que nous avons utilisés. Nous présenterons ensuite le traitement classique des données et démontrerons ses limites pour UO_2. Enfin nous décrirons une nouvelle approche développée au cours de cette thèse et présenterons les résultats obtenus.

IV.1. Principe du SIMS et conditions d'analyse.

IV.1.a. Détermination des chronogrammes SIMS

La technique d'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) permet une analyse isotopique continue des ions émis lors de l'abrasion de l'échantillon. La faisabilité de l'analyse du xénon dans UO_2 par SIMS a été démontrée par Desgranges et Pasquet [DESGRANGES 2004]. Jusqu'à aujourd'hui, des études ont été réalisées sur du combustible irradié pour quantifier le xénon [DESGRANGES 2006], [DESGRANGE 2008]. Cependant, ces études utilisent le SIMS soit pour observer les bulles de xénon (caractérisées par un relâchement brusque d'une quantité importante de xénon) soit pour mesurer la quantité totale de xénon présent dans l'échantillon.
Ce travail de thèse permet donc, pour la première fois, d'obtenir des profils de concentration de xénon implanté dans de l'UO_2.

La Figure 3-23 présente schématiquement l'appareillage utilisé.

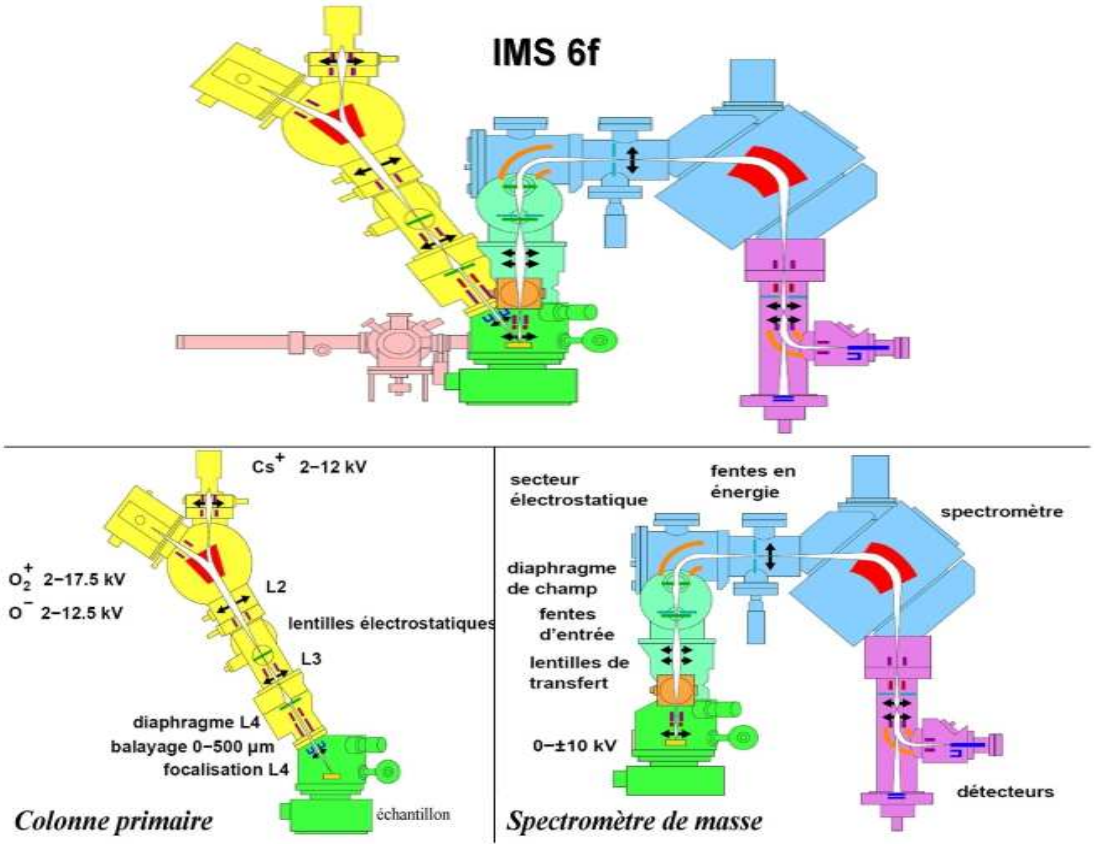


Figure 3-23 : Représentation du SIMS IMS 6f de CAMECA utilisé, en séparant la colonne primaire, responsable de l'abrasion (en bas à gauche), et la partie spectrométrie responsable de la détection des ions secondaires émis (en bas à droite)

Sur cette figure, on peut observer séparément le faisceau primaire (présenté sur la figure en bas à gauche) et la partie analysant les ions émis (présentée en bas à droite).

Deux sources d'ions sont disponibles sur le SIMS utilisé. Une source césium est susceptible de créer un faisceau d'ions Cs^+ d'une énergie variant entre 2 et 12 keV. Une source oxygène peut produire des ions O_2^+ à des énergies comprises entre 2 et 17,5 keV ou bien des ions O^- à des énergies comprises entre 2 et 12,5keV. Dans notre étude nous avons utilisé une source O_2^+ afin de permettre l'ionisation du xénon sous la forme Xe^+ par échange d'un électron entre l'O_2^+ et les atomes de xénon. Le faisceau d'ions primaires est focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques pour former un faisceau d'environ 1 µm de diamètre. Le faisceau balaye alors une surface carrée de 150x150 µm² avec une intensité d'environ 90 nA.

Les ions primaires, en s'implantant dans les quelques premiers nanomètres de l'échantillon, vont causer des cascades de collisions. Lorsque celles-ci se propagent jusqu'à la surface, une partie des atomes d'uranium et d'oxygène de la surface sera éjectée dans la chambre d'analyse sous forme ionique. Le xénon étant un gaz noble, il reste sous forme neutre dans la matrice et est libéré sous forme gazeuse neutre, non pas directement par les cascades de collisions, mais par la disparition des atomes d'uranium et d'oxygène le maintenant dans la matrice. C'est seulement lors de l'interaction avec des ions O^{2+}, au-dessus de la surface, qu'une partie du xénon sera ionisée sous forme Xe^+.

Les ions positifs mono-chargés émis par l'échantillon sont alors accélérés par un potentiel de +4,5 kV jusqu'à l'énergie cinétique de 4,5 keV. Cependant, l'ionisation du xénon se produit au-dessus de la surface avec pour

conséquence une énergie cinétique plus faible (de quelques dizaines d'eV) que celles des espèces ionisées à la surface de l'échantillon (uranium et oxygène).

Un système de lentilles permet la sélection des ions émis par la partie centrale du cratère afin de s'affranchir des effets de bords du cratère où l'abrasion est moins homogène. La sélection de l'énergie et de la masse des ions se fait ensuite à l'aide d'un spectromètre de masse composé d'une partie électrostatique, permettant un filtrage en énergie, puis d'une partie magnétique permettant un filtrage en masse. Un système de détection, constitué soit d'une cage de Faraday, soit d'un multiplicateur d'électrons, permet le comptage du nombre d'ions transmis par le spectromètre de masse.

Dans notre étude, nous avons mesuré les signaux émis aux masses 254 u.m.a. et 136 u.m.a. correspondant respectivement aux signaux des ions poly-atomiques $^{238}U^{16}O^{+}$, qui nous servent de référence, et des ions $^{136}Xe^{+}$. La quantité d'ions détectés en fonction de leur énergie pour ces deux masses est représentée sur la Figure 3-24.

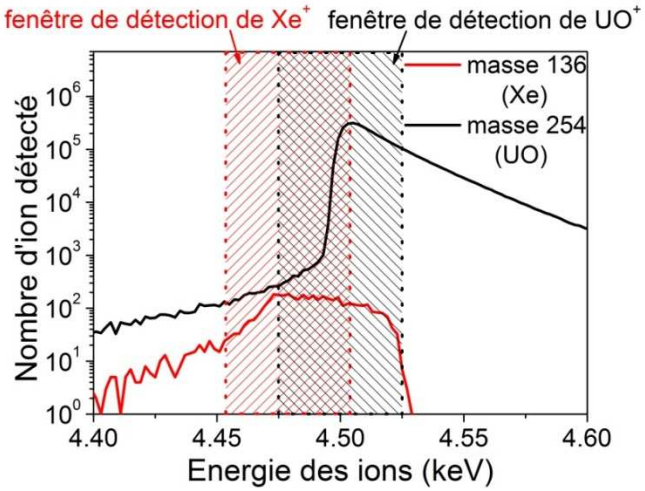


Figure 3-24 : Spectre des masses 136 correspondant au $^{136}Xe^{+}$ et 254 correspondant à l'ion polynucléaire $^{238}U^{16}O^{+}$. Les fenêtres en énergie utilisées pour la détection de chacun des ions sont figurées en hachurés (nb : la fenêtre en énergie utilisée pour l'acquisition de ce spectre est de 5 eV pour la masse ^{254}(UO), la fenêtre de détection représenté en noir est par contre utilisée pour l'ensemble des profil présentés par la suite).

On observe que l'énergie des ions $^{136}Xe^{+}$ est majoritairement inférieure à 4,5 keV à cause de l'ionisation du xénon au-dessus de la surface. A l'opposé, les ions $^{238}U^{16}O^{+}$ sont éjectés avec une énergie cinétique non nulle, ce qui explique que leur énergie soit supérieure à 4,5 keV. Une fenêtre en énergie, délimitant les énergies des ions détectés, est définie avec une largeur de 50 eV, centrée sur 4,5 keV pour les ions $^{238}U^{16}O^{+}$ et centrée sur 4,48 keV pour les ions $^{136}Xe^{+}$. Les signaux provenant du $^{136}Xe^{+}$ et des ions $^{238}U^{16}O^{+}$ sont successivement mesurés pendant respectivement 10 secondes et 1 seconde. Entre chaque mesure, un temps de latence de 3 secondes est nécessaire à l'ajustement du champ magnétique dans le spectromètre de masse. Ce cycle d'analyse est répété jusqu'à ce que le signal du xénon ait atteint une valeur constante, correspondant à un bruit de fond résiduel. Chaque analyse nous permet l'acquisition d'un chronogramme tel que celui présenté sur la Figure 3-25.

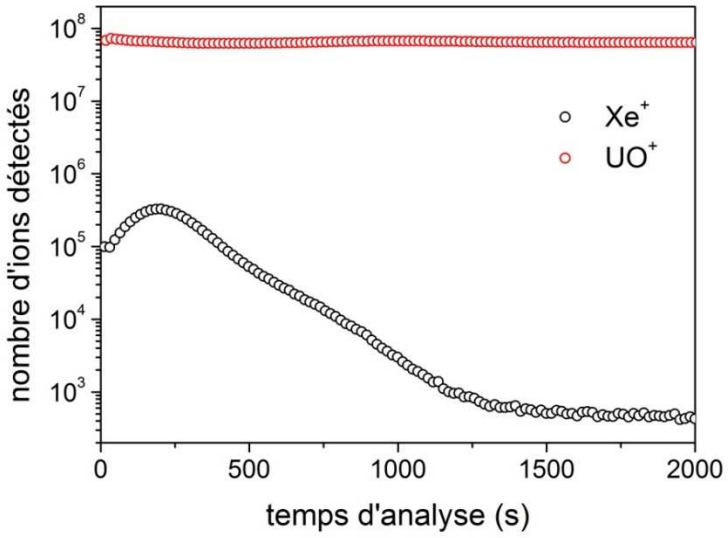


Figure 3-25: Chronogramme obtenu lors d'une analyse SIMS présentant les signaux de ^{136}Xe (en noir) et de $^{238}U^{16}O$ (en rouge)

On observe les deux signaux mesurés : le signal $^{238}U^{16}O^{+}$ relativement stable et le signal $^{136}Xe^{+}$ dont l'intensité varie fortement au cours du temps. Chacun de ces points correspond à un cycle d'analyse différent. Les variations d'intensité dans le temps sont induites par l'abrasion continue de l'échantillon, entrainant l'analyse de profondeurs différentes à chaque cycle. Ces variations sont donc représentatives du profil de concentration présent dans l'échantillon.

Afin de reconstruire le profil de concentration, nous avons besoin d'informations sur la profondeur du cratère pour convertir le temps en profondeur et d'un étalonnage pour déterminer la concentration à partir de l'intensité du signal.

IV.1.b. Détermination de la profondeur du cratère après analyse

Nous avons effectué des mesures de profondeur de nos cratères par interférométrie optique. Ces mesures ont été réalisées avec l'appui de Philippe Sainsot, dans le cadre d'une collaboration entre l'IPNL et le laboratoire LaMcoS de l'INSA de Lyon. Elles nous permettent de mesurer la profondeur en chaque point du cratère comme le présente la Figure 3-26 pour un cratère obtenu sur un échantillon à petits grains (Figure 3-26-a) ou à gros grains (Figure 3-26-b)

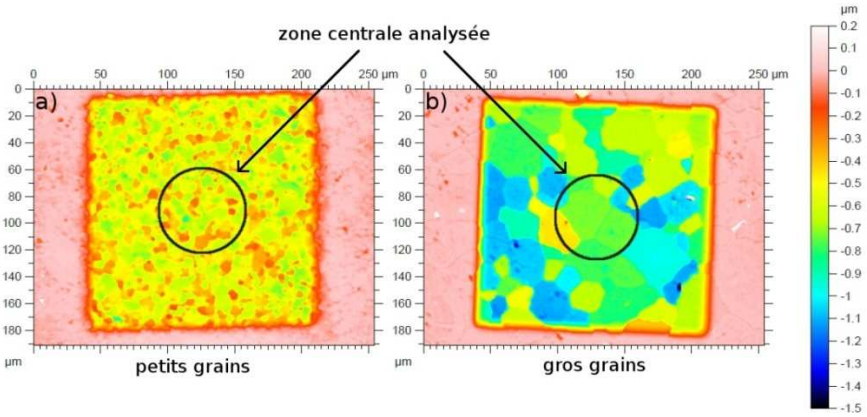


Figure 3-26: Images obtenues par interférométrie d'un cratère après abrasion SIMS sur un échantillon à petits grains(a) et à gros grains (b). La partie centrale, d'où proviennent les ions détectés, est différenciée au centre du cratère.

Sur cette figure, le disque de 62 µm de diamètre au milieu de chaque cratère indique la zone d'où les ions doivent être émis pour être détectés lors de l'analyse SIMS. On notera qu'environ 70 grains sont présents dans la zone d'analyse des échantillons à petits grains, alors que seulement 3 ou 4 grains sont simultanément analysés sur les échantillons à gros grains.

Ces informations sont indispensables au traitement des données permettant la reconstruction du profil de concentration de xénon.

IV.2. Traitement « classique » des données

Les résultats obtenus par SIMS associent à chaque cycle de mesure un nombre de coups. Un traitement est nécessaire pour transformer ces données brutes en un profil de concentration de xénon ([Xe] vs profondeur).
La méthode classique de traitement utilisant le facteur de sensibilité (RSF), décrite dans l'article de Portier et al. [PORTIER 2007], est couramment utilisée [HOCKING 2001] [SAIDY 2008] [PIPON 2007] pour suivre l'évolution de l'iode ou du chlore implanté dans UO_2. Ce traitement peut être décrit de la manière suivante :

IV.2.a. Harmonisation des temps d'analyses

Les signaux de $^{136}Xe^+$ et de $^{238}U^{16}O^+$ n'étant pas mesurés simultanément, ces valeurs ne sont pas directement comparables en temps. On effectue tout d'abord une extrapolation linéaire du signal de xénon entre deux cycles pour obtenir sa valeur au même temps d'analyse que le signal $^{238}U^{16}O^+$. Ces données seront notées Xe_{t_U} et dépendent du signal de xénon au temps t_i et $t_i + \Delta t$ (avec Δt la durée d'un cycle d'analyse). Elles peuvent être déterminées à l'aide de la relation suivante :

$$Xe_{t_U} = \frac{|t_i - t_U|}{\Delta t} Xe_{t_i} + \frac{|t_i + \Delta t - t_U|}{\Delta t} Xe_{t_i+\Delta t} \qquad \textbf{3-3}$$

IV.2.b. Transformation temps/profondeur

Afin de convertir le temps d'analyse du chronogramme en profondeur, on suppose que la vitesse d'abrasion est quasi-constante pendant toute l'analyse SIMS. Elle est définie par :

$$v_{abrasion} = \frac{t_{abrasion}}{p_{moy}} \qquad \textbf{3-4}$$

Avec p_{moy} la profondeur moyenne de la zone analysée (mesurée par interférométrie), et $t_{abrasion}$ la durée totale de l'analyse SIMS. On attribue ensuite à chaque temps d'analyse t la profondeur p, calculée par la relation :

$$p(t) = t \times v_{abrasion} \qquad \textbf{3-5}$$

IV.2.c. Normalisation par le signal d'UO^+

Il est nécessaire de normaliser le signal du xénon par un signal de référence afin de s'affranchir des variations du courant primaire (i.e. de la vitesse d'abrasion) (i) au cours d'une même analyse et (ii) d'une analyse à l'autre.
Afin de compenser ces variations, il est possible de mesurer à chaque cycle, un ou plusieurs éléments constitutifs de la matrice de concentration supposée constante dans tout l'échantillon. Dans notre analyse, on mesure le signal $^{238}U^{16}O^+$ et on normalise alors le signal afin d'obtenir une intensité relative du signal $I_{SIMS}(p)$ à la profondeur p tel que :

$$I_{SIMS}(p) = \frac{Xe(p)}{U(p)} \qquad \textbf{3-6}$$

IV.2.d. Transformation $I_{SIMS}(p)$/concentration de xénon

Le profil de concentration [Xe](p) est obtenu en multipliant l'intensité $I_{SIMS}(p)$ par un facteur k, calculé d'après la relation :

$$k = \frac{F}{d} \times \frac{100}{\int I_{SIMS}(p)dp} \qquad \textbf{3-7}$$

Avec k en % at., F la fluence d'implantation ($at.cm^{-2}$), d la densité du matériau ($at.cm^{-3}$).

Un unique facteur k, calculé sur un échantillon tel qu'implanté, est arbitrairement choisi et utilisé pour la normalisation de l'ensemble des profils obtenus dans une même journée d'analyse.

IV.2.e. Résultats et interprétations

Les résultats obtenus concernant des échantillons implantés sont présentés sur la Figure 3-27-a pour un échantillon Gb.

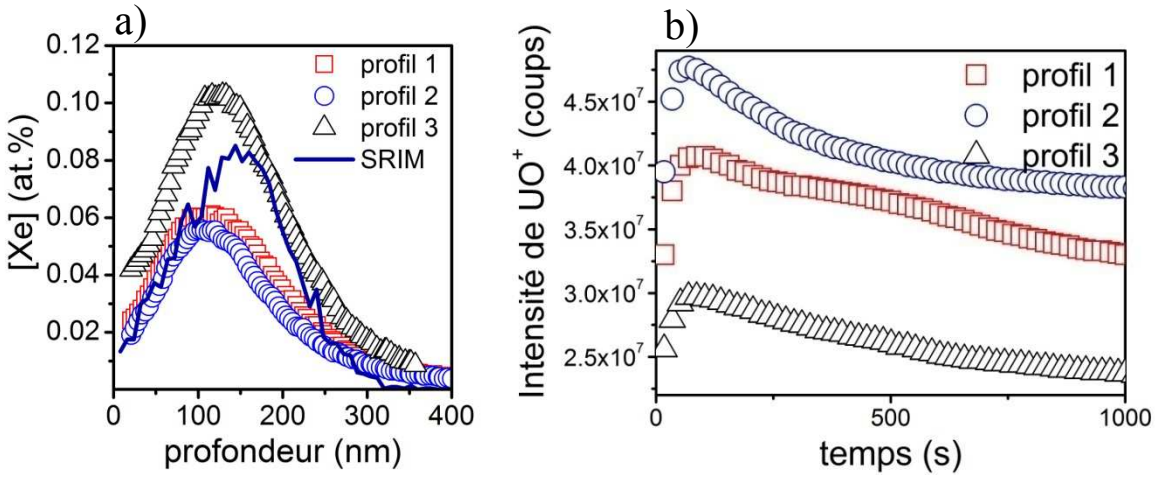


Figure 3-27: (a) Comparaison de différents profils de concentration de xénon obtenus sur un échantillon Gb, (b) Intensités du signal $^{238}U^{16}O^+$ mesurées sur le même échantillon Gb.

Une différence très marquée de l'aire sous les courbes pour la Figure 3-27-a est observé. Cela est dû à des variations de l'intensité du signal UO^+ comme cela peut être remarqué sur la Figure 3-27-b présentant l'évolution de l'intensité UO^+ pour trois analyses effectuées sur un même échantillon le même jour. On observe que l'intensité $^{238}U^{16}O^+$ du troisième profil est inférieure à celle obtenue sur les profils 1 et 2, ce qui explique que la concentration obtenue sur le troisième profil soit plus élevée (cf. Figure 3-27-a). De plus, on observe une dérive de près de 20 % de l'intensité des signaux mesurés au cours du temps. Une étude de Desgranges *et al.* [DESGRANGES 2011-2] a montré que l'intensité du signal U^+ émis lors d'analyses SIMS dépendait fortement du degré d'oxydation de l'uranium, nous permettant ainsi d'expliquer les différences observées. L'utilisation du signal $^{238}U^{16}O^+$ pour normaliser les profils de xénon induit donc de nombreux biais, empêchant la reproductibilité des profils sur un même échantillon.

On remarque aussi sur la Figure 3-27-a une forte asymétrie des profils de concentration, qui peut s'expliquer par le fait que la vitesse d'abrasion dépend de l'orientation cristalline du grain [DESGRANGES 2004]. Afin d'illustrer ce phénomène, nous avons calculé un chronogramme théorique, à partir d'un échantillon modèle ayant les caractéristiques suivantes :

- Quatre grains dans la zone d'analyse couvrant chacun ¼ de cette zone
- Chaque grain a une vitesse d'abrasion différente mais constante tout le long de l'analyse. Dans cet exemple, nous avons choisi les vitesses d'abrasion v de chaque grain tel que $v_{grain\ 1} < v_{grain\ 2} < v_{grain\ 3} < v_{grain\ 4}$
- Le profil de concentration est identique dans chaque grain et suit une forme gaussienne présenté sur la Figure 3-28-a
- La totalité des ions xénon émis lors de l'abrasion est détectée.

Comme l'illustre la Figure 3-28-a, la profondeur abrasée pendant la durée d'un cycle dépend linéairement de la vitesse d'abrasion. Il est alors possible de calculer le signal émis au cours du temps par chacun des grains individuellement (Figure 3-28-b). Le signal total détecté sera la somme de chacune des contributions.

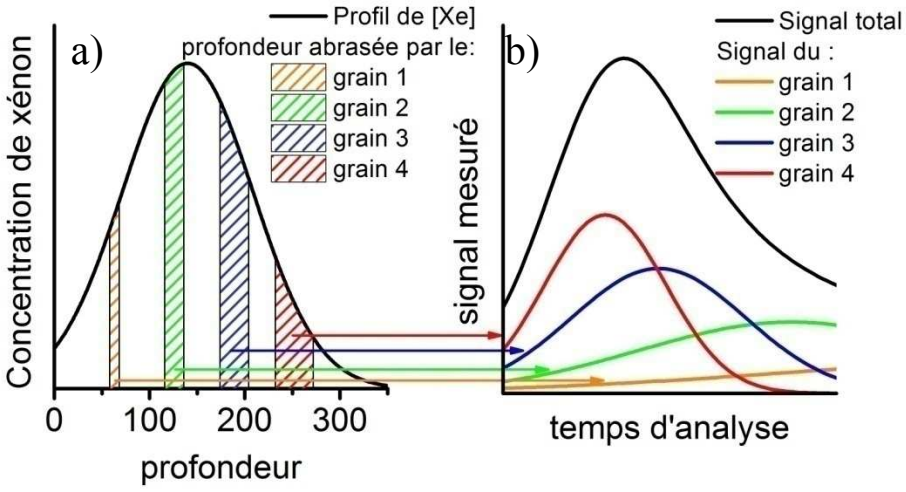


Figure 3-28: Schéma explicatif de l'origine de la dissymétrie des profils induite par des vitesses d'abrasion différentes dans la zone analysée. (a) profil de concentration et profondeur abrasées pendant le même cycle dans différents grains ; (b) signal total détecté en SIMS et signal émis par chacun des grains

Dans notre exemple, l'ensemble des ions présents dans le grain 4 (ayant la vitesse d'abrasion la plus élevée) sont pulvérisés dans un temps restreint. Au contraire, pour les faibles vitesses d'abrasion (grain 1), un relâchement lent du xénon présent dans le grain a lieu.
On peut donc dire qu'à un même moment de l'analyse, différentes profondeurs (correspondant à plusieurs grains) sont sondées. On notera que, bien que chaque grain contienne une quantité de xénon identique, le signal provient :

- au début de l'analyse, des grains s'abrasant rapidement.
- à la fin de l'analyse, des grains s'abrasant lentement.

Le signal total (Figure 3-28-b) est donc fortement dissymétrique.

En conclusion, nous avons observé que le traitement classique entraine, d'une part, une valeur biaisée de la concentration totale de xénon, imputable à la normalisation par l'intensité UO^+, d'autre part à une dissymétrie des profils induite par les différentes vitesses d'abrasion des grains.
Concernant les échantillons Pb et Ph, le traitement classique entraine aussi une dissymétrie des profils. La concentration du xénon est cependant mieux reproduite, un nombre plus important de grains étant sondés.
Dans la prochaine partie, nous proposerons un nouveau traitement des données permettant de s'affranchir de ces contraintes.

IV.3. Nouveau traitement de données : le logiciel SDPA (SIMS Depth Profile Achievement)

Afin de remédier aux limitations du traitement classique, nous avons développé un logiciel de traitement des données, appelé SDPA. Il permet notamment de :

- s'affranchir d'une normalisation par un élément de la matrice à condition d'avoir un échantillon de référence ;

- prendre en compte les différentes profondeurs sondées lors d'un même cycle d'analyse.

IV.3.a. Description de la méthode

Dans un premier temps, nous illustrerons ce traitement par un exemple simple sur un échantillon modèle qui ne comporterait qu'un seul grain dans la zone analysée, donc qu'une seule profondeur d'émission à chaque instant t de l'analyse. Cette méthodologie est présentée sur la Figure 3-29. La Figure 3-29-a présente une image obtenue par interférométrie optique d'un cratère SIMS. Cette image nous permet d'obtenir l'altitude de chaque pixel du cratère et en particulier de la zone centrale analysée par SIMS (représentée par un rond sur la figure). A partir de ces différentes altitudes, on génère la création d'un histogramme qui représente le pourcentage de la surface analysée en fonction de l'altitude, *i.e.* la profondeur du cratère (Figure 3-29-b). Sur cette figure, un seul grain est analysé, donc cet histogramme présente un pic unique indiquant que 100% de la zone analysée se trouve à une seule profondeur. En supposant une vitesse d'abrasion constante, il est possible de calculer le poids statistique de chaque profondeur pour un temps *t* donné (Le poids statistique correspond au pourcentage du signal total émis par une profondeur considérée). A titre d'exemple, au temps t_1, 100% du signal provient de la profondeur 180 nm (Figure 3-29-c) et à un autre instant temps t_2 ultérieur à t_1, 100% du signal provient de la profondeur 275 nm (Figure 3-29-d).

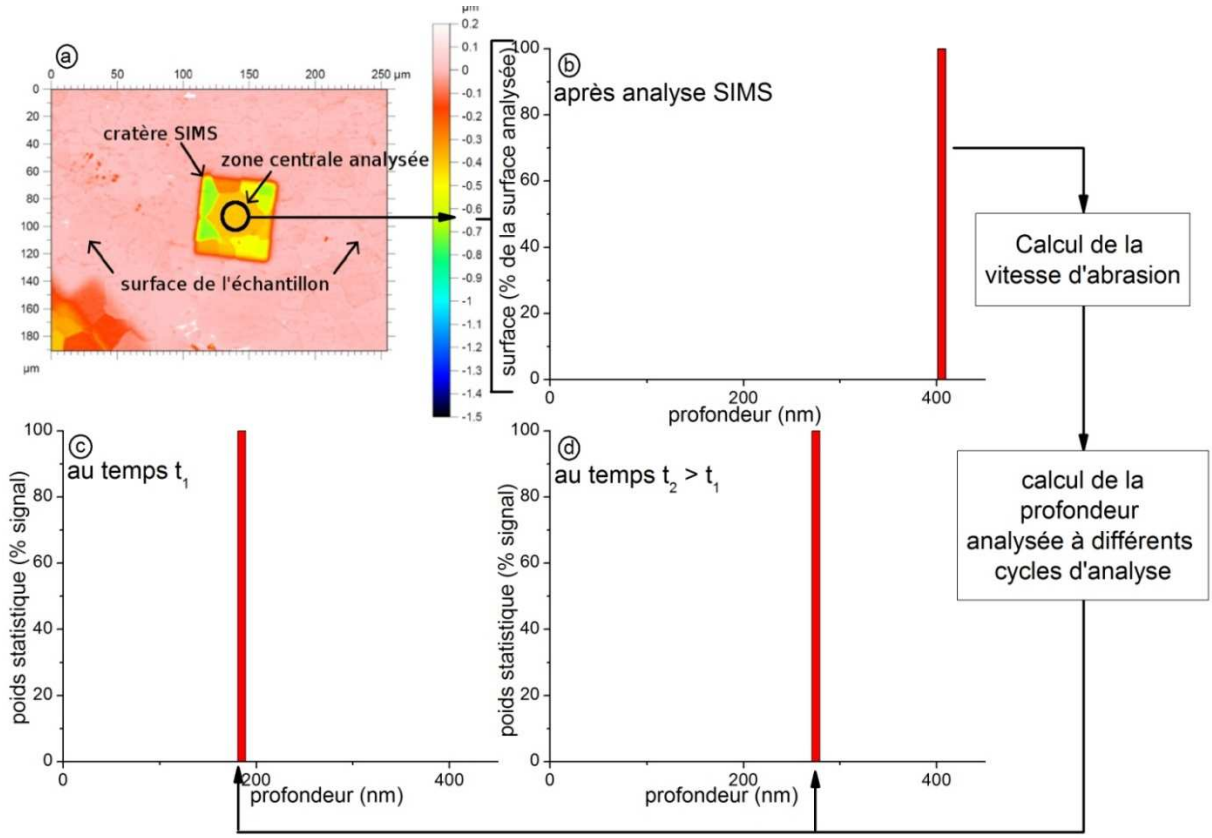


Figure 3-29 : Représentation schématique du concept de calcul des poids statistiques des profondeurs à différents temps d'analyse pour un échantillon ne comportant qu'un seul grain dans la zone d'analyse.

Considérons maintenant un échantillon réel présentant plusieurs grains dans la zone d'analyse (Figure 3-30-a). En appliquant la méthode expliquée précédemment, nous obtenons un histogramme présentant les différentes profondeurs de la zone d'analyse du cratère SIMS. Sur cet histogramme (Figure 3-30-b), on peut distinguer quatre groupes de grains distincts. Chaque groupe est représenté par une couleur différente représentant respectivement 30%, 18 %, 42% et 10 % de la surface analysée. Il devient alors possible de calculer le poids statistique de chaque profondeur dans le signal total mesuré à chaque cycle de l'analyse SIMS, en supposant que chaque grain possède une vitesse d'abrasion constante, différente d'un grain à l'autre. Comme le montre la Figure 3-30-c, en première approximation, on peut estimer qu'au temps t_1, 30 % du signal provient de la profondeur 85 nm (en rouge), 18 % de 115 nm (en bleu), 42 % de 135 nm (en jaune) et 10 % de 165 nm (en orange). Le même raisonnement peut être appliqué au temps t_2 (Figure 3-30-d).

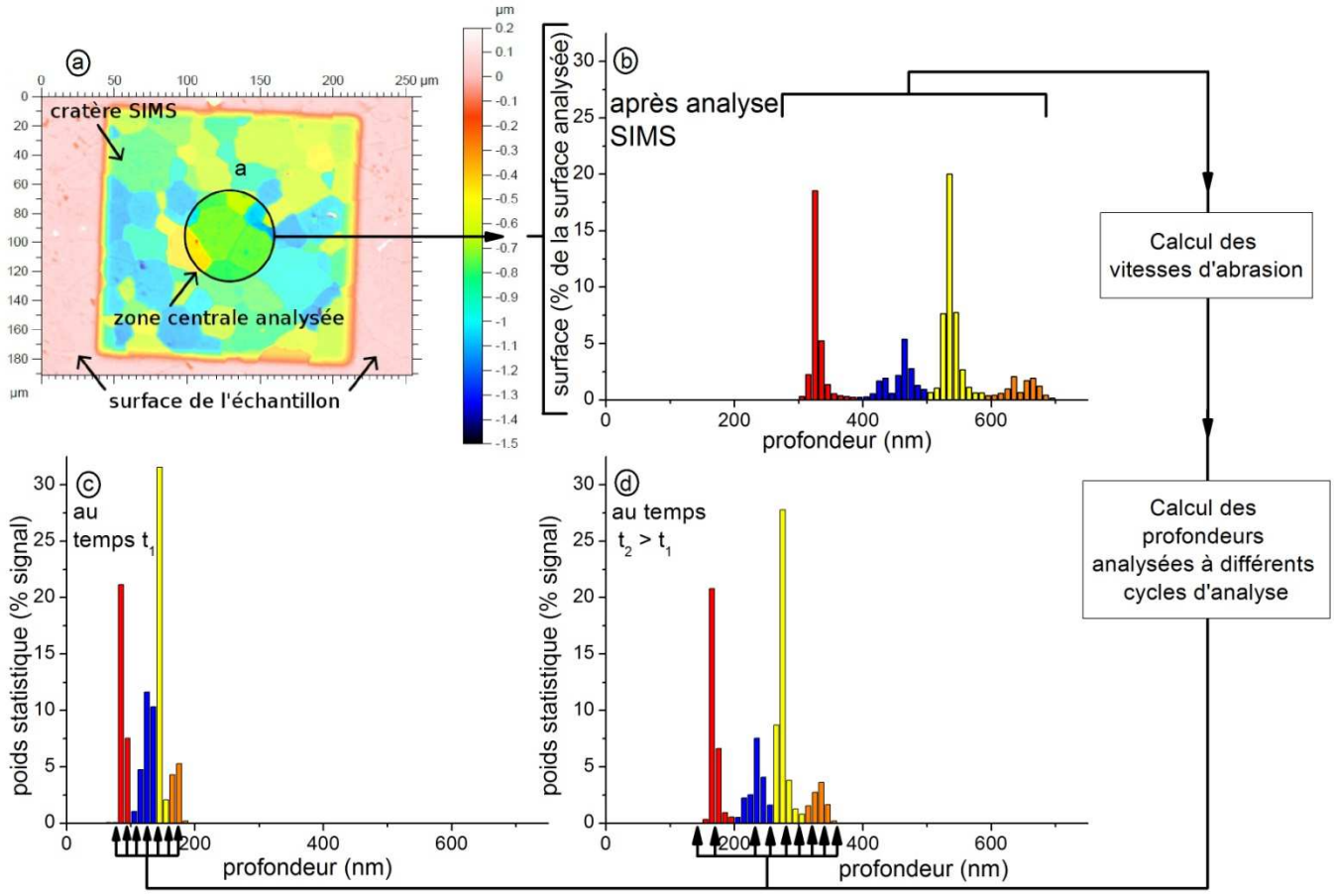


Figure 3-30: Représentation schématique du concept de calcul des poids statistiques des profondeurs à différents temps d'analyse pour un échantillon comportant plusieurs grains dans la zone d'analyse.

Dans le cas réel, il n'y a pas de relation directe entre l'intensité du signal à un temps donné et la concentration à une profondeur donnée. Les poids statistiques des différentes profondeurs ainsi calculées permettent donc d'obtenir toutes les corrélations entre les différentes profondeurs d'émission des ions et la quantité totale d'ions détectés. En tenant compte de ces corrélations pour chaque cycle d'analyse, il devient alors possible de retrouver le profil de concentration de l'espèce étudiée à l'aide du traitement mathématique décrit dans la section suivante.

IV.3.b. Mise en équations

i. Définition des propriétés d'une surface élémentaire

Afin de calculer le poids statistique de chaque profondeur dans le signal à un instant donné, la zone d'analyse du cratère a été divisée en *N* points élémentaires (~30000) à l'aide du logiciel MontainsMap®. Chaque point couvre une surface S_i calculé par l'équation :

$$S_i = \frac{S_{total}}{N} \qquad \textbf{3-8}$$

Où S_{total} est la surface de la zone d'analyse.

On associe alors à chaque point *i* et à chaque temps *t,* une profondeur $p_i(t)$. On peut associer à chaque point une vitesse d'abrasion, que l'on supposera constante tout le long de l'analyse, calculée par la relation :

$$v_i = \frac{p_i(t_f)}{t_f} \qquad \textbf{3-9}$$

Avec : t_f le temps total de l'analyse.

La quantité de Xe^+ émise par la surface élémentaire *i* pendant le $n^{ième}$ cycle d'analyse $I_i(t_n)$ peut être définie par :

$$I_i(t_n) = [Xe](p_i) \times V_{ab} \times \rho \qquad \textbf{3-10}$$

Où : V_{ab} est le volume abrasé pendant le n^{ième} cycle, $[Xe](p_i)$ correspond à la concentration moyenne de xénon dans le volume abrasé et ρ est le taux d'ionisation du xénon, correspondant au nombre d'ions Xe^+ émis divisé par la quantité d'atomes de xénon pulvérisés. Le taux d'ionisation ρ est inconnu. On verra plus loin qu'il sera déterminé à l'aide d'un échantillon témoin dont la quantité de xénon est connue. Cependant, dans un premier temps, nous supposerons que ρ=1 afin de permettre la résolution numérique.

Le temps d'abrasion moyen du $n^{ième}$ cycle t_n , et la profondeur abrasé moyenne de la $i^{ème}$ surface élémentaire peuvent être définis par les équations suivantes :

$$t_n = (n-1)\delta t_{cycle} + \frac{\delta t_{Xe}}{2}$$
$$p_i = p_i(t_f) \times {}^{t_n}/_{t_f} \qquad \textbf{3-11}$$

Où $(n-1)$ correspond au nombre de cycles précédant le cycle *n*, δt_{cycle} est la durée d'un cycle, δt_{Xe} est la durée d'analyse du xénon dans le cycle. Le volume abrasé peut alors être défini comme :

$$V_{ab} = S_i \times v_i \times \delta t_{Cycle} \qquad \textbf{3-12}$$

ii. Signal émis par la zone d'analyse

L'intensité totale mesurée I_{Sims} pour le $n^{ième}$ cycle correspond à la somme de l'intensité émise par chacune des surfaces élémentaires. En associant les équations 3-9, 3-10 et 3-12, on obtient :

$$I_{Sims}(t_n) = \frac{S_{total}}{N} \times \frac{\delta t_C}{t_f} \sum_{i=1}^{N} \left[Xe_{\rho=1}\right](p_i) \times p_i(t_f) = \sum_{i=1}^{N} F(p_i) \times \left[Xe_{\rho=1}\right](p_i) \qquad \textbf{3-13}$$

Dans cette relation, $\left[Xe_{\rho=1}\right](p_i)$ correspond à la concentration de xénon à la profondeur p_i. Le facteur F_i est donc défini par :

$$F(p_i) = \frac{S_{total}}{N} \times \frac{\delta t_C}{t_f} \times p_i(t_f) \qquad \textbf{3-14}$$

La résolution mathématique de l'équation 3-13 nécessite la discrétisation de la profondeur en z canaux. Chaque canal j $(1 \leq j \leq z)$ correspond une profondeur $p_j \pm \Delta p/2$ avec : Δp la largeur du canal défini par $\Delta p = \frac{p_{max}}{z}$. p_{max} est une profondeur arbitrairement fixée, déterminant la limite maximum du profil de concentration reconstruit. Ceci revient à supposer qu'au-delà de p_{max}, la concentration de xénon est nulle.

Après discrétisation l'équation 3-13 devient :

$$I_{Sims}(t_n) = \sum_{j=1}^{z}\left(\sum_{p_i} F(p_i) \times \left[Xe_{\rho=1}\right](p_i)\right) \qquad \textit{3-15}$$

Dans cette équation, p_i correspond à toutes les surfaces élémentaires satisfaisant la condition:

$$p_j - \frac{\Delta p}{2} \leq p_i < p_j + \frac{\Delta p}{2}. \qquad \textit{3-16}$$

En considérant que la concentration de xénon sur l'ensemble de la profondeur du canal *j* est constante, on obtient :

$$I_{Sims}(t_n) = \sum_{j=1}^{z}\left(H(p_j, t_n) \times \left[Xe_{\rho=1}\right](p_j)\right) \qquad \textit{3-17}$$

Où $H(p_j, t_n) = \sum_{i(j)} F_i$ est un facteur multiplicatif correspondant au poids statistique de la profondeur p_j considérée que nous avons décrit au paragraphe précédent. Chaque cycle d'analyse entraine la formation d'une équation à z inconnues ($\left[Xe_{\rho=1}\right](p_j)\ \forall j = 1{,}2 \ldots z$). Un système de Nb_{cycle} équations à z inconnues apparait, où Nb_{cycle} est le nombre de cycle de notre analyse SIMS. Afin de résoudre mathématiquement ce système, nous poserons :

$$\overrightarrow{I_{Sims}} = H \times \overrightarrow{\left[Xe_{\rho=1}\right]} \qquad \textit{3-18}$$

Avec $\overrightarrow{I_{Sims}}$ un vecteur contenant les valeurs des Nb_{cycle} intensités mesurées par SIMS, $\overrightarrow{\left[Xe_{\rho=1}\right]}$ le vecteur contenant les valeurs des *z* concentrations recherchées. *H* est donc une matrice de conversion de taille ($z \times Nb_{cycle}$).

Le profil de concentration réel $\overrightarrow{[Xe_{réel}]}$ est alors linéairement dépendant du vecteur $\overrightarrow{\left[Xe_{\rho=1}\right]}$ et peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\overrightarrow{[Xe_{réel}]} = \rho \overrightarrow{\left[Xe_{\rho=1}\right]} \qquad \textit{3-19}$$

Dans cette relation ρ est le taux d'ionisation, inconnu expérimentalement, qui peut toutefois être déterminé par la relation :

$$\rho = \frac{F}{d} \times \frac{100}{\int \overrightarrow{\left[Xe_{\rho=1}\right]}\, dp} \qquad \textit{3-20}$$

Avec F la fluence d'implantation ($at.cm^{-2}$), d la densité du matériel ($at.cm^{-3}$) et $\overrightarrow{\left[Xe_{\rho=1}\right]}$ le vecteur déterminé précédemment.

Le logiciel SDPA, basé sur le traitement présenté ci-dessus, a été développé en ajoutant une interface utilisateur. L'utilisation de ce logiciel est détaillée en annexe B (page 183).

IV.3.c. Résultats

Nous avons traité les données expérimentales obtenues en SIMS (dont les profils après traitement « classique » ont été présentés sur la Figure 3-27-a), avec le logiciel SDPA. Les profils obtenus sont présentés sur la Figure 3-31.

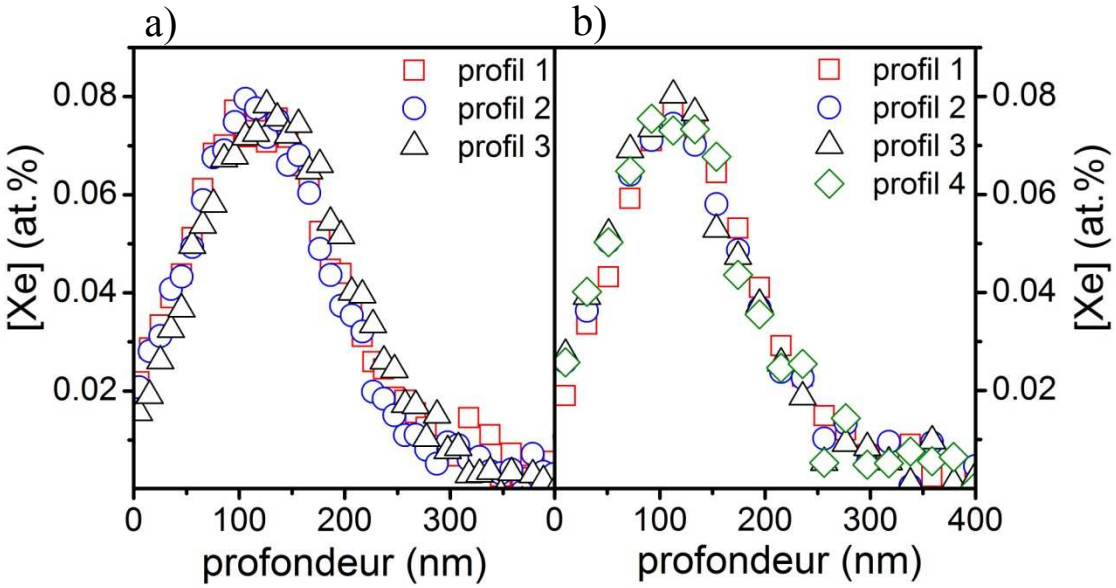


Figure 3-31 : Profils de concentration de xénon obtenus à l'aide du logiciel SDPA sur (a) un échantillon Gb et (b) un échantillon Pb.

Nous observons tout d'abord une très bonne reproductibilité des profils, indiquant qu'une normalisation par un élément constitutif de la matrice n'est plus nécessaire. Nous observons aussi une disparition de la dissymétrie des profils indiquant qu'il est possible de déconvoluer le signal provenant de plusieurs profondeurs simultanément.

Ces résultats nous permettent de valider la nouvelle méthode adoptée pour reconstruire les profils de concentration de xénon pour les deux types d'échantillon. Nous avons donc utilisé le logiciel développé pour reconstituer l'ensemble des profils de concentration présenté dans la suite de l'étude.

Pratiquement, après avoir traité chaque chronogramme par le logiciel SDPA, une moyenne des profils obtenus sur un même échantillon a été réalisée. Nous proposons dans la suite une évaluation des erreurs associées à ces profils.

L'incertitude sur la concentration des profils est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left([Xe]_i - \overline{[Xe]}\right)^2} \qquad \textit{3-21}$$

L'incertitude sur la profondeur est prise comme étant la demi-largeur d'un canal Δp/2. On obtient donc un profil moyen que l'on ajuste par une fonction gaussienne, comme présenté sur la Figure 3-32.

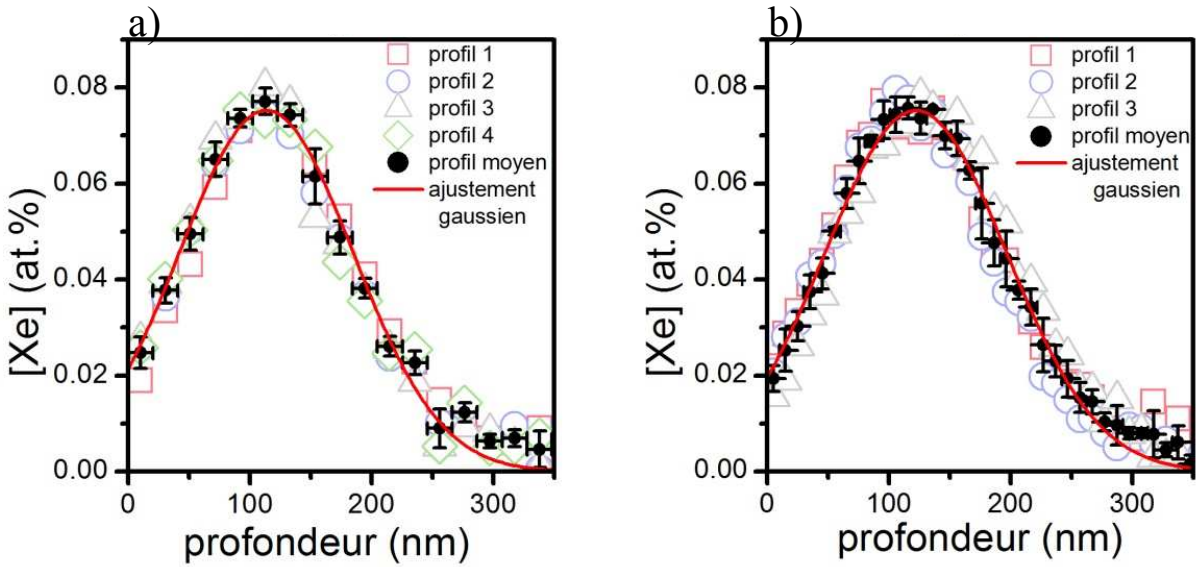


Figure 3-32: Profil moyen et ajustement gaussien du profil obtenu sur un échantillon, a) Pb et b) Gb

Sur cette figure, on remarquera que le nombre de points décrivant le profil de concentration dans les échantillons à petit grains est très inférieur au nombre de points obtenu sur les échantillons à gros grains. Ceci peut s'expliquer par le grand nombre de profondeurs simultanément sondées lors de l'analyse SIMS imposant un nombre de points pour discrétiser la profondeur, plus faible que pour les échantillons à gros grains. Ceci entraine donc une diminution de la résolution en profondeur du profil de concentration.
Afin que la courbe soit la plus représentative du profil de concentration, seuls les points dont la profondeur est inférieure à 300 nm ont été utilisés pour faire les ajustements.
Les profils de concentration sont donc caractérisés par trois paramètres : x_c la profondeur maximum du profil, σ l'écart type et A l'aire sous la gaussienne. Afin d'estimer les erreurs sur chacun des paramètres, des ajustements du maximum et du minimum des courbes ont été réalisés prenant en compte simultanément l'incertitude sur les abscisses et sur les ordonnés comme présenté sur la Figure 3-33.

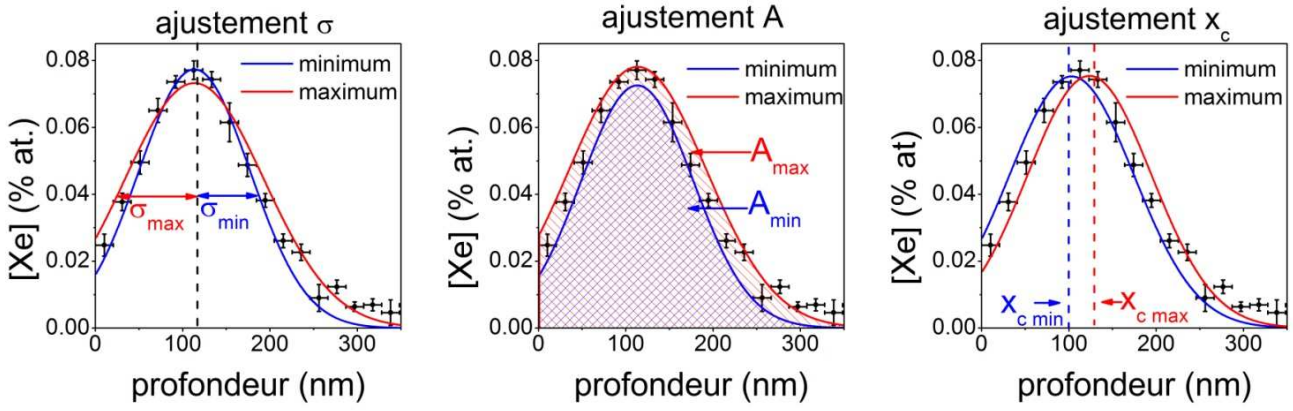


Figure 3-33 : Ajustement maximum et minimum afin de trouver les valeurs maximum et minimum des paramètres d'ajustement des profils.

En conclusion, nous avons développé un logiciel de traitement des données qui nous permet de reconstituer les profils de concentration de xénon présent dans les échantillons à partir des données SIMS et des données d'interférométrie. Ce logiciel permet de prendre en compte les différentes profondeurs simultanément sondées

dans UO_2 et donne aussi des résultats concluants pour le chlore dans UO_2 et le xénon dans ZrC (non présentés ici). Ce logiciel peut aussi être exporté à d'autres matrices présentant une dépendance de la vitesse d'abrasion vis-à-vis de l'orientation des grains.

V. Bilan

Ce chapitre nous a permis de caractériser notre matériau d'étude, depuis son élaboration jusqu'à l'introduction du xénon par implantation. Deux lots d'échantillons ont été implantés aux fluences de 10^{15} $Xe.cm^{-2}$ et 10^{16} $Xe.cm^{-2}$ ce qui permet de simuler des concentrations de xénon présentes dans le combustible en début et en fin de vie du de celui-ci.

Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre ont permis l'étude de la stœchiométrie (NBS, XPS), de la microstructure (MET, PAS, RAMAN) de nos échantillons d'UO_2 ainsi que la détermination des profils de concentration en xénon (SIMS). Les principaux résultats sont les suivants :

- la stœchiométrie UO_2 est maintenue que ce soit après polissage, après traitement thermique pour guérir les défauts de polissage et après implantation,
- les défauts de polissage sont entièrement guéris après traitement thermique (1600°C sous $Ar-H_2$),
- lors de l'implantation, des boucles de dislocation sont observées sans qu'il y ait formation de bulles (pour les implantations effectuées à T°C ambiante),
- les profils de xénon tels qu'implantés ont été obtenus grâce au nouveau logiciel (SDPA) que nous avons développé.

Ces échantillons implantés serviront de références lors de l'étude de la migration thermique (chapitre 4) puis sous irradiation (chapitre 5) du xénon dans UO_2.

Chapitre 4 : Etude de la mobilité thermique du xénon dans UO_2

Nous allons présenter les résultats obtenus sur la mobilité du xénon dans UO_2 lors de recuits à 1400 °C et 1600 °C. Nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de la concentration en xénon, le rôle des joints de grains et l'impact de la présence de défauts sur la mobilité du xénon dans UO_2. Dans un premier temps, nous décrirons le protocole expérimental utilisé. Nous montrerons ensuite l'évolution des profils pour chaque type d'échantillon et chaque condition d'implantation. Nous caractériserons alors la microstructure du matériau par des analyses par microscopie électronique, par spectroscopie d'annihilation de positrons et par spectrométrie de rétrodiffusion nucléaire. Enfin nous comparerons les résultats ainsi obtenus à ceux de la littérature.

Plan du chapitre

I. Choix des conditions expérimentales _____ 118

II. Effet de la température sur la migration du xénon dans UO_2 _____ 119

II.1. Migration du xénon dans UO_2 à faible concentration (implantation à 10^{15} $Xe.cm^{-2}$) _____ 120

II.2. Migration du xénon dans UO_2 à forte concentration (implantation à 10^{16} $Xe.cm^{-2}$) _____ 121

II.3. Exploitation des résultats _____ 123

III. Evolutions microstructurales des échantillons de UO_2 _____ 126

III.1. Détermination de la stœchiométrie de surface _____ 126

III.2. Observation de la formation et de l'évolution des bulles suite aux recuits _____ 129

IV. Discussion _____ 138

IV.1. Comparaison des résultats relatifs à la migration du xénon dans UO_2 avec la littérature _____ 138

IV.2. Influence des bulles sur la migration thermique du xénon dans UO_2 _____ 140

V. Conclusion _____ 144

I. Choix des conditions expérimentales

Afin d'étudier la mobilité thermique du xénon, nous avons dû choisir des températures de recuit assez élevées pour se situer dans le régime thermique (décrit dans le chapitre II) sans pour autant dépasser la température de frittage des échantillons de UO_2 (1700 °C pour les échantillons à petits grains et 1780 °C pour les échantillons à gros grains). Nous avons vu au chapitre III que la stabilité structurale des pastilles n'était pas garantie à 1700 °C pour les échantillons à petits grains. Nous avons donc limité les températures de recuit à 1600 °C, température pour laquelle aucune croissance des grains n'a été observée lors des recuits de défauts de polissage.

Le choix de nos conditions d'essais repose sur des données de relâchement de la littérature et plus précisément de l'étude de Zacharie *et al.* [ZACHARIE 1988] qui ont étudié la fraction de gaz relâché hors du combustible irradié à 25 $GWj.tM^{-1}$ lors de recuits post irradiation. Cette étude a été retenue principalement car la concentration de xénon est comparable à celle de nos échantillons. La fraction relâchée en fonction du temps pour différentes températures est présentée sur la Figure 4-1.

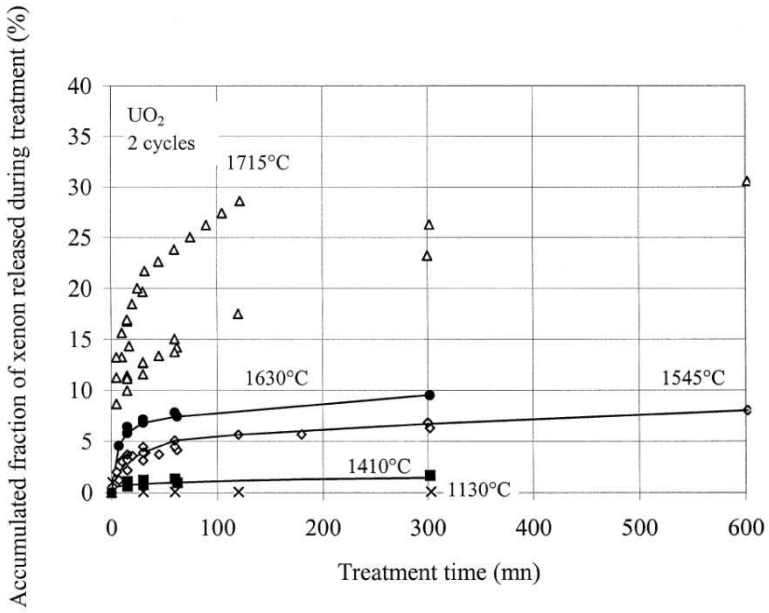


Figure 4-1: Fraction de gaz relâché lors de recuits à différentes températures pour des pastilles d'UO_2 préalablement irradiées jusqu'au taux de combustion de 25 $GWj.tM^{-1}$ [ZACHARIE 1998-2].

Sur cette figure, on observe un début de relâchement à 1410 °C, un relâchement plus marqué à 1545 °C et 1630 °C (5~10 %) et un relâchement assez important à 1715 °C (> 20 %) mais avec des points très dispersés. En fonction de ces résultats, nous avons sélectionné pour nos recuits des températures de 1400 °C (début du relâchement) et 1600 °C (température limite pour nos échantillons avant modification structurale).

Pour réaliser les recuits, nous disposons d'un four tubulaire Nabertherm™ pouvant atteindre 1700°C sous flux gazeux et dont la description a été donnée dans le chapitre III. Les recuits sont réalisés en maintenant un balayage de Varigon 5 (95% Ar + 5% H_2) dans le four afin d'éviter la suroxydation des échantillons. La rampe de montée en température est limitée à 300 $°C.h^{-1}$ à cause de l'utilisation d'un tube en alumine (recommandations constructeur). Le retour à la température ambiante se fait à la vitesse de 400 $°C.h^{-1}$.

Pour l'étude thermique, nous avons utilisé quatre lots d'échantillons implantés à $T_{ambiante}$ et deux lots d'échantillons implantés à 600 °C. En reprenant la nomenclature présentée dans le Tableau 3-5 (page 91), les

lots numérotés de 1 à 4 sont constitués d'échantillons Gb, Gh, Pb et Ph et les lots 5 et 6 sont constitués d'échantillons GB, GH, PB et PH. Par souci de représentativité, tous les échantillons d'un même lot ont été recuits simultanément. Pour les lots 1, 2 et 4, deux recuits successifs ont été réalisés jusqu'à 32 h pour les échantillons recuits à 1400 °C et 16 h pour ceux recuits à 1600 °C. Les différentes conditions de recuit sont récapitulées dans le Tableau 4-1.

Lot	**1**	**2**	**3**	**4**	**5 (implanté 600 °C)**	**6 (implanté à 600 °C)**
Température	1600 °C	1600 °C	1400 °C	1400 °C	1600 °C	1600 °C
Temps 1er recuit	3 h	8 h	8 h	16 h	8 h	16 h
Temps 2nd recuit	9 h	8 h		16 h		
Temps TOTAL	**12 h**	**16 h**	**8 h**	**32 h**	**8 h**	**16 h**

Tableau 4-1 : Conditions de recuits de chacun des lots d'échantillon.

A la fin des recuits, différentes caractérisations sont effectuées : détermination des profils de Xe, de la stœchiométrie et de la microstructure des échantillons. Les différentes étapes du protocole sont représentées sur la Figure 4-2, les numéros indiquant l'ordre des différentes étapes. Un échantillon tel qu'implanté supplémentaire est gardé intact et sert de référence tout au long de l'étude.

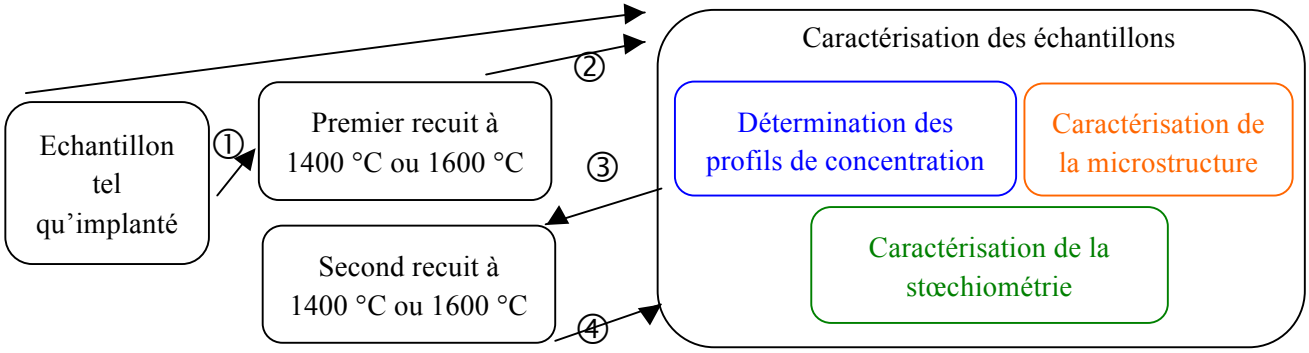


Figure 4-2: Protocole expérimental mis en place pour élaborer et caractériser les échantillons de références

La microstructure a été analysée par MET, RAMAN et PAS. La stœchiométrie a été étudiée par NBS et indirectement par PAS et RAMAN. Les profils de concentration de xénon ont été mesurés par SIMS puis traités à l'aide du logiciel SDPA. Dans la suite, nous présenterons directement les profils moyens traités par le logiciel SDPA et les caractéristiques des ajustements gaussiens (σ, A et x_C) seront données en annexe C (page 189).

II. Effet de la température sur la migration du xénon dans UO_2

Dans cette première partie, l'effet des recuits sur l'évolution des profils de concentrations pour les échantillons implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} puis à 10^{16} Xe.cm^{-2} est décrit. L'impact de la température d'implantation (15 °C ou 600 °C) sur la mobilité du xénon l'est également.

II.1. Migration du xénon dans UO_2 à faible concentration (implantation à 10^{15} Xe.cm^{-2})

Les profils de concentration de xénon obtenus sur les échantillons implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} sont représentés sur la Figure 4-3. Par souci de lisibilité, nous avons uniquement représenté une incertitude en haut à gauche de chaque graphique. Cette incertitude est calculée comme étant la moyenne des incertitudes des points compris entre les profondeurs 75 nm et 150 nm. L'incertitude sur la profondeur est considérée comme étant la distance maximale entre deux points consécutifs d'un même profil.

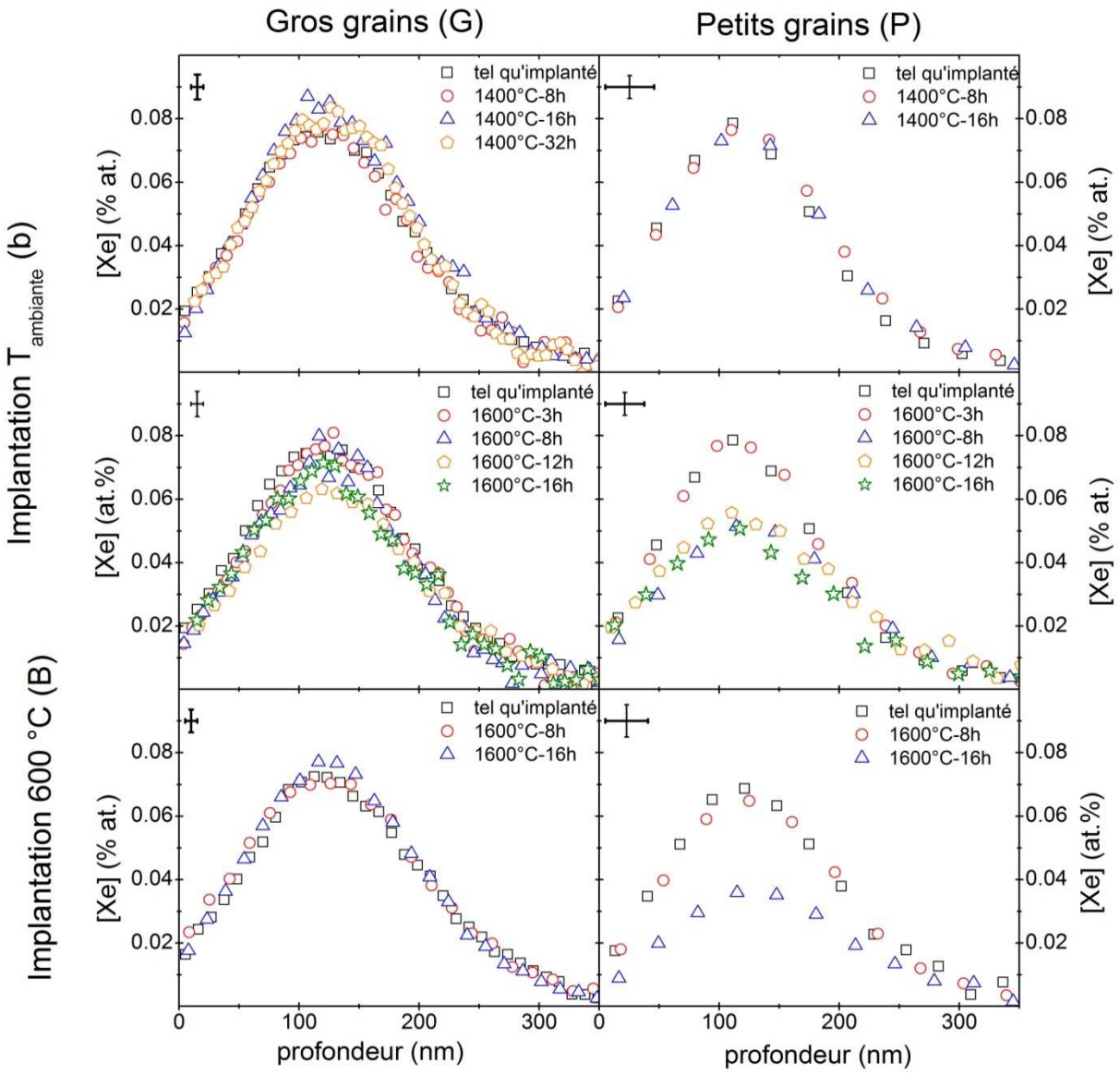


Figure 4-3 : Evolution des profils de concentration de xénon obtenus sur des échantillons implantés à la fluence de 10^{15} Xe.cm^{-2} à $T_{ambiante}$ et à 600°C suite aux recuits à 1400 °C et à 1600 °C pour des échantillons à gros grains et à petits grains

Sur la Figure 4-3, on n'observe pas d'élargissement des profils, ni de déplacement vers la surface ou vers la profondeur. Ces observations sont confortées par les ajustements gaussiens (annexe D, page 191) qui montrent

que les paramètres σ et x_c n'évoluent pas après les différents recuits. La seule modification visible est une diminution de l'aire lors des recuits à 1600°C (aucune diminution n'apparait à 1400°C).
Les fractions relâchées *f* présentées dans le Tableau 4-2 sont calculées en utilisant la relation :

$$f = \frac{A_0 - A}{A_0} \qquad \textit{4-1}$$

Avec A_0 et A les aires des profils tels qu'implantés et après recuit.

L'incertitude sur f est calculée grâce à la propagation des erreurs décrite en annexe D. On obtient la relation 4-2:

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\mathrm{A}.\Delta \mathrm{A}_0}{\mathrm{A}_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mathrm{A}}{\mathrm{A}_0}\right)^2} \qquad \textit{4-2}$$

Temps de recuit	3 h	8 h	12 h	16 h
Gb	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Pb	Non significatif	(26 ± 19) %	(15± 23) %	(27 ± 19) %
GB		Non significatif		Non significatif
PB		Non significatif		(46 ± 13) %

Tableau 4-2 : Diminution des aires observées sur les profils des échantillons implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} et recuits à 1600 °C

Ce relâchement est indépendant du temps de recuit puisqu'il se produit uniquement pour certains recuits. Autrement dit, le relâchement ne se produirait pas selon un processus de migration du xénon mais par « bouffée ». Nous verrons par la suite ses origines probables.

II.2. Migration du xénon dans UO_2 à forte concentration (implantation à 10^{16} Xe.cm^{-2})

La Figure 4-4 présente les profils de concentration obtenus sur des échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à $T_{ambiante}$ ou à 600°C puis recuits à 1400 °C et à 1600 °C.

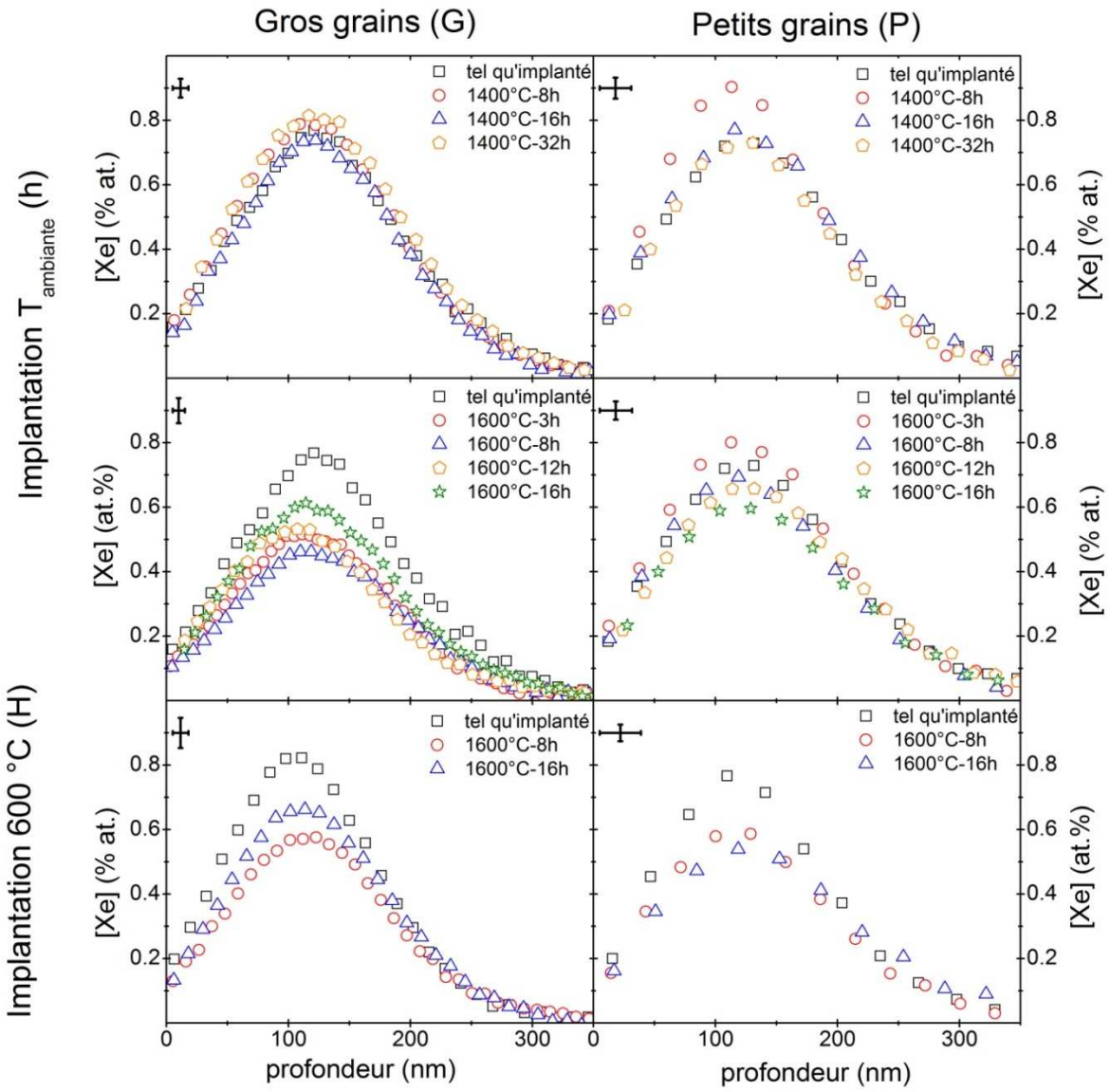


Figure 4-4 : Evolution des profils de concentration de xénon obtenus sur des échantillons implantés à la fluence de 10^{16} Xe.cm^{-2} à $T_{ambiante}$ et à 600°C suite aux recuits à 1400 °C et à 1600 °C pour des échantillons à gros grains et à petits grains

Comme dans le cas des échantillons implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2}, il n'y a pas non plus ici d'élargissement ni de déplacement des profils mais une diminution de l'aire sous ces profils. Nous ne distinguons pas d'évolution des profils de concentration pour les recuits à 1400 °C hormis pour l'échantillon Ph recuit pendant 8 h pour lequel une aire supérieure à l'aire du profil tel qu'implanté peut être observée. Cependant, cette différence (environ 10 %) reste comprise dans les incertitudes.

L'ensemble du relâchement observé est présenté sur le Tableau 4-3.

Temps de recuit	3 h	8 h	12 h	16 h
Gh	(35 ± 10) %	(37 ± 12) %	(35 ± 13) %	(25 ± 12) %
Ph	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
GH		(25 ± 14) %		(14 ± 16) %
PH		(18 ± 16) %		(16 ± 17) %

Tableau 4-3 : Relâchement observé sur les profils obtenus sur des échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} recuits à 1600 °C

On constate qu'il y a plus de relâchement que pour les échantillons implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2}. Cependant, de nouveau, ces relâchements ne suivent pas d'évolution temporelle logique et se produisent donc également par « bouffée ».

A partir des résultats obtenus sur les échantillons implantés à 10^{15} et 10^{16} Xe.cm^{-2}, trois conclusions sont établies :

- Un relâchement par bouffée se produit dans certains cas.
- La diminution de l'aire est entachée d'une erreur assez importante (de l'ordre de 10%) qui ne permet pas de suivre finement l'évolution du relâchement comme c'est le cas pour les mesures habituelle de relâchement. Il s'agit là d'une limitation de la technique SIMS inhérente aux changements de conditions lors des changements d'échantillons. Cette hypothèse est confirmée par Adriaens et Adams pour des alliages de cuivre [ADRIAENS 1997].
- Aucun élargissement n'est observé lors des recuits. Il est important de noter que l'incertitude sur cette grandeur est nettement plus faible que celle de l'aire. En effet, le paramètre σ n'est pas influencé par le taux d'ionisation du xénon entre deux changements d'échantillon.

II.3. Exploitation des résultats

L'évolution des profils de concentration en fonction du temps est caractéristique des processus de migration du xénon dans UO_2 et l'ajustement des profils par un modèle mathématique permet de quantifier les grandeurs associées aux mécanismes mis en jeu.

II.3.a. Détermination des coefficients de migration du xénon

Chaque paramètre σ, x_c et A (tel que définit page 114)est relié à un processus physique de migration différent décrit mathématiquement par la loi de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + < v > \frac{\partial c}{\partial x} - \; k\, c \qquad \textit{4-3}$$

- La **diffusion** se traduit par un élargissement des profils (et donc à l'évolution de σ) et est caractérisée par le coefficient de diffusion D (en m^2.s^{-1}) dans l'équation de Fick,
- **Le transport** se traduit par un déplacement de l'ensemble du profil de concentration dans une direction préférentielle (observable par une modification de x_C) et est caractérisé par la vitesse de transport <v> (en m.s^{-1});
- Le **relâchement** se caractérise par une diminution de l'aire sous le profil de concentration (et donc une diminution de A) et est caractérisé par le coefficient de relâchement k (en s^{-1}).

Il existe des expressions analytiques pour la solution de l'équation 4-3 différentes suivant les conditions initiales et aux limites des profils de concentration de l'élément diffuseur. Cette solution permet de calculer les coefficients D, <v> et k à partir des profils expérimentaux. Dans notre cas, les conditions sont :

- Condition initiale : le profil est gaussien
- Conditions aux limites : - $C(x \rightarrow \infty, t) = 0$
  - pour des raisons analytiques, la surface de l'échantillon n'est pas considérée, il existera donc des valeurs de la concentration pour $x < 0$. En revanche, toutes les figures seront tracées à partir de $x = 0$.

La méthodologie nous permettant de déterminer chacun de ces coefficients est présentée sur la Figure 4-5.

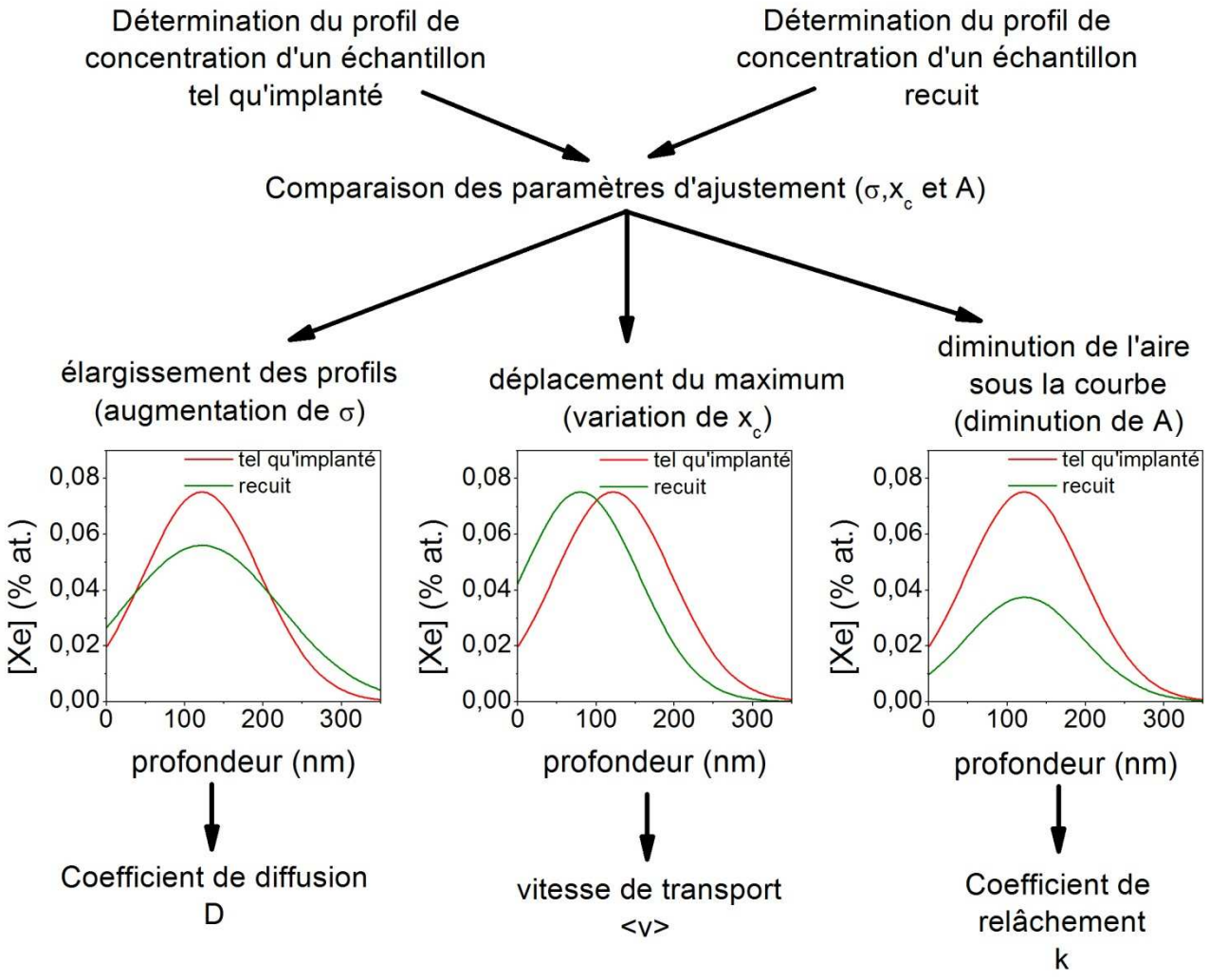


Figure 4-5 : Méthodologie adoptée pour déterminer les coefficients de migration du xénon dans UO_2

Le coefficient de diffusion *D*, la vitesse de transport <*v*>, le coefficient de relâchement *k*, et les incertitudes associées (ΔD, Δ<*v*> et Δ*k*) peuvent être déterminés par les relations démontrées en Annexe D et résumées dans le Tableau 4-4 :

Diffusion	$D = \frac{\sigma_f^2 - \sigma_i^2}{2\Delta t}$	$\Delta D = \frac{1}{\Delta t}\sqrt{\sigma_f^2 \times \Delta\sigma_f^2 + \sigma_i^2 \times \Delta\sigma_i^2}$
transport	$< v >= \frac{x_{c\,f} - x_{c\,i}}{\Delta t}$	$\Delta < v >= \frac{1}{\Delta t}\sqrt{\Delta x_{c\,f}^2 + \Delta x_{c\,i}^2}$
relâchement	$k = \frac{\ln\left(\frac{A_i}{A_f}\right)}{\Delta t}$	$\Delta k = \frac{1}{\Delta t}\sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_f}{A_f}\right)^2}$

Tableau 4-4 : Relations permettant de déterminer les coefficients de diffusion D, de relâchement k, la vitesse de transport <v> et les incertitudes associées (ΔD, Δk et Δ<v>)

Dans ces équations, σ_i, $x_{c\,i}$ et A_i sont les paramètres d'ajustement du profil initial et σ_f, $x_{c\,f}$ et A_f ceux du profil final Δt est obtenu en effectuant t_f - t_i. En ce qui concerne la détermination de k, le profil initial est choisi comme étant le profil précédant le relâchement observé et peut être différent du profil tel qu'implanté (à t = 0).

Lorsqu'aucune modification significative des paramètres d'ajustement ne peut être observée, nous avons considéré des valeurs limites égales à l'incertitude associée aux coefficients de migration (ΔD ou Δk ou Δ<v>). On remarque, dans le Tableau 4-4, que les incertitudes sont inversement proportionnelles à la durée du recuit des échantillons. En conséquence, seules les durées de recuits les plus longues seront considérées pourle calcul des valeurs limites de ces coefficients, c'est-à-dire 16 h pour les recuits à 1600 °C et 32 h pour ceux à 1400 °C.

II.3.b. Valeurs limites de la vitesse de transport et du coefficient de diffusion

Au cours des recuits, nous n'avons pas observé de modifications significatives du paramètre x_c, traduisant l'absence de transport, et du paramètre σ marquant l'absence de diffusion. Nous avons cependant cherché à déterminer une limite maximale du coefficient de diffusion et de la vitesse de transport pour chacune des températures de recuit. Seule la valeur la plus élevée entre toutes les conditions d'implantation est présentée dans le Tableau 4-5.

Température de recuit	$< V >_{max}$	D_{max}
1400 °C	$1{,}3\times10^{-11}\ cm.s^{-1}$	$8{,}2\times10^{-17}\ cm^2.s^{-1}$
1600 °C	$2{,}9\times10^{-11}\ cm.s^{-1}$	$2{,}4\times10^{-16}\ cm^2.s^{-1}$

Tableau 4-5 : Valeurs limites obtenues sur les vitesses de transport et les coefficients de diffusion sur les échantillons recuits à 1400 °C pendant 32 h et à 1600 °C pendant 16 h

On observe que les limites sur les deux coefficients $<v>_{max}$ et D_{max} sont plus élevées lors des recuits à 1600 °C qu'à 1400°C, ce qui s'explique par la plus longue durée des recuits à 1400 °C. Les valeurs des limites sur les coefficients de diffusion seront comparées aux coefficients de diffusion obtenus dans la littérature dans la discussion à la fin de ce chapitre (section IV. Page 138).

II.3.c. Relâchement

Pour les recuits à 1400°C, aucune modification significative de l'aire sous la courbe n'a pu être observée quelle que soient les conditions d'implantation. Pour les échantillons recuits à 1600 °C, les relâchements significatifs obtenus nous ont conduits à calculer les coefficients de relâchement correspondants (en supposant que le relâchement est constant durant la durée de recuit considérée). L'ensemble des valeurs est répertorié dans le Tableau 4-6.

Température d'implantation	Petits grains 10^{15} Xe.cm^{-2}	Gros grains 10^{15} Xe.cm^{-2}	Petits grains 10^{16} Xe.cm^{-2}	Gros grains 10^{16} Xe.cm^{-2}
$T_{ambiante}$	i = 3 h , f = 8 h k=(1,6±1,5)x10^{-5} s^{-1}			i = 0 h , f = 3 h k= (4,1±1,8)x10^{-5} s^{-1}
600 °C	i = 8 h , f = 16 h k= (1,9±1,4)x10^{-5} s^{-1}		i = 0 h , f = 8 h k= (6,7±6,0)x10^{-6} s^{-1}	i = 0 h , f = 8 h k= (1,0±0,6)x10^{-5} s^{-1}

Tableau 4-6 : Coefficients de relâchement k calculés pour différents échantillons d'UO_2. Les valeurs i et f indiquent la durée de recuit ayant conduit respectivement au profil initial et final

Les valeurs des taux de relâchement sont en accord avec les valeurs des relâchements des Tableau 4-2 et Tableau 4-3, c'est-à-dire indépendante de la température et du temps de recuit. Les valeurs déterminées sont en fait des valeurs minimales puisqu'on fait l'hypothèse d'un relâchement continu lors des recuits.

En conclusion, nous avons déterminé une limite supérieure du coefficient de diffusion apparent et de la vitesse de transport. Des coefficients de relâchement ont pu être déterminés à partir du relâchement par « bouffée » observé dans certaines conditions. Afin de mieux interpréter les modifications des profils obtenus, des analyses de la microstructure des échantillons ont été réalisées, les résultats sont présentés ci-dessous.

III. Evolutions microstructurales des échantillons de UO_2

Dans une première partie, nous nous intéresserons au suivi de l'évolution de la stœchiométrie par NBS. En préambule aux résultats, il est important de préciser que cette technique n'a pas pu être mise en œuvre tout au long de cette étude. En effet, l'accélérateur de particules ne pouvant pas toujours atteindre l'énergie de la résonance (7,5 MeV), d'autres techniques telles que le PAS et la spectroscopie Raman ont été utilisées pour évaluer la stœchiométrie des échantillons.
Dans une seconde partie, nous caractériserons la présence et l'évolution de bulles par PAS et par MET.

III.1. Détermination de la stœchiométrie de surface

Les analyses NBS

Elles portent sur les échantillons Ph. Comme expliqué dans le chapitre III, les spectres NBS obtenus sur les échantillons recuits permettent de suivre l'évolution du rapport O/U en fonction de la profondeur. Ces évolutions sont présentées sur la Figure 4-6 pour les échantillons Ph recuits à 1400 °C pendant 8h et à 1600 °C pendant 3 et 8h.

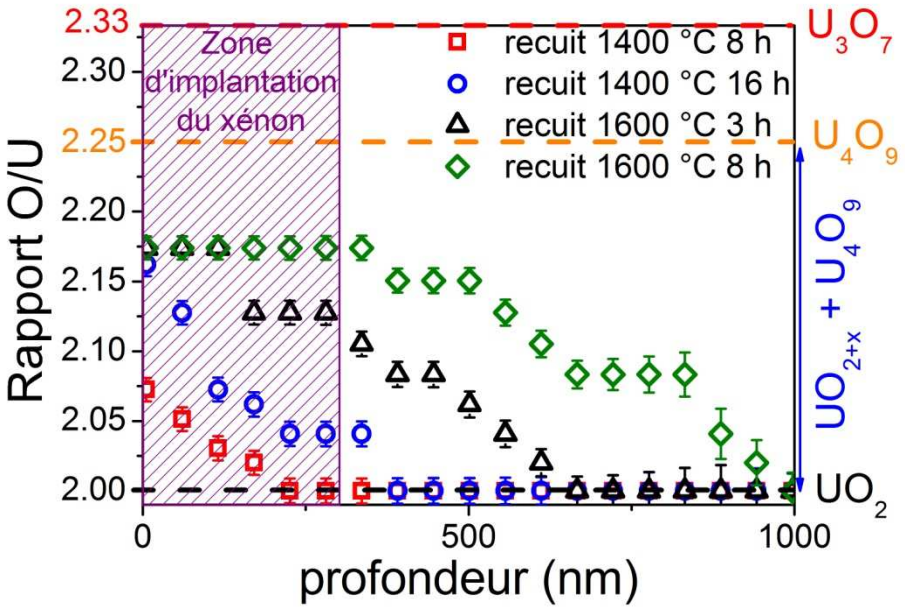


Figure 4-6: Evolutions du rapport O/U en fonction de la profondeur, déduits des analyses NBS sur des échantillons Ph recuits à différentes températures.

A droite de la figure, nous avons indexé les domaines d'existence des différentes formes allotropiques de UO_2.
Nous observons globalement une oxydation des échantillons. Cette oxydation n'était pas attendue aux vues des tests préalables et des précautions prises (atmosphère $Ar+H_2$ et installation de pièges d'oxygène) présentés dans le chapitre III. L'origine de cette oxydation a été attribuée à une détérioration prématurée du tube en alumine. Par la suite, ce tube en alumine a été remplacé et nous verrons ci-après qu'aucune oxydation significative n'a eu lieu avec le nouveau tube.

Il est cependant intéressant de rappeler qu'aucun relâchement en xénon n'a été observé durant l'oxydation des échantillons Ph. L'état d'oxydation des différents échantillons Ph dans la zone d'implantation du xénon (les premiers 300 nm) sur la Figure 4-6 :

A 1400°C, l'oxydation reste limitée après 8 h (rapport O/U < 2,06) mais devient significative après 16 h (2,05 < rapport O/U < 2,16).

A 1600°C, l'oxydation est importante puisque le rapport O/U est compris entre 2,13 et 2,17.

D'après le diagramme de phases (présenté dans le chapitre II), les formes allotropiques présentes pour les rapports O/U déterminés ci-dessus sont UO_{2+x} et U_4O_9. A 1400°C et à 1600°C, la forme U_4O_9 n'existe plus, ce qui signifie que pendant toute la durée du recuit, nous étudions la mobilité du xénon dans UO_{2+x}.

Après changement du tube, les échantillons recuits n'ont pas pu être contrôlés par NBS. Nous avons donc choisi d'utiliser la spectroscopie Raman et le PAS pour suivre la stœchiométrie des échantillons.

Les analyses PAS

L'oxydation entraîne une diminution importante du paramètre L_{bulk} (longueur moyenne de diffusion du positron) qui peut s'expliquer par une concentration accrue d'ions O^{2-} en position interstitielle sur lesquels s'annihilent les positrons. Cependant, l'oxydation est surtout détectable pour des profondeurs supérieures à

250 nm, profondeur marquant l'intersection entre la couche de défauts et la couche non endommagée (cf. chapitre III, section II.3).

Nous nous intéressons ici à l'évolution du paramètre L_{bulk} des mesures PAS effectuées sur les échantillons analysés par NBS. Nous avons également effectué l'analyse sur deux des échantillons précédents ayant subi un recuit supplémentaire avec le nouveau tube d'alumine portant à 32 h, la durée de recuit à 1400 °C et à 16 h, celle du recuit à 1600 °C. L'évolution du paramètre L_{bulk} pour l'ensemble de ces échantillons est représentée sur la Figure 4-7.

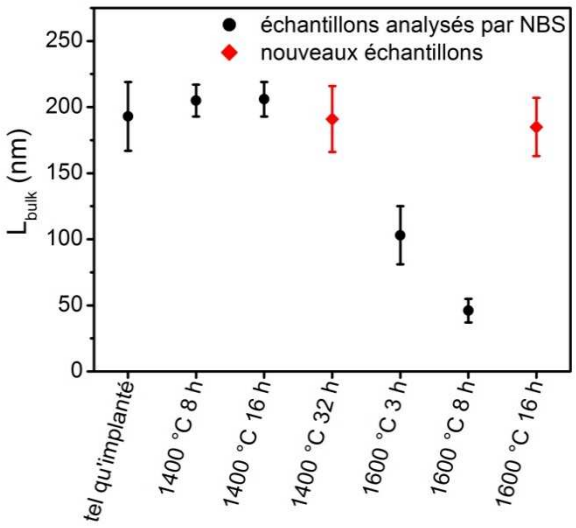


Figure 4-7: Evolution du paramètre L_{bulk} en fonction du temps et de la température de recuit

Il n'y a pas de modification significative du paramètre L_{bulk} (valeur à environ 200 nm) pour les recuits réalisés à 1400°C dans l'ancien tube (et donc légèrement oxydés) et l'échantillon tel qu'implanté servant de référence. Ceci confirme donc que la technique n'est pas sensible à une oxydation limitée en surface. En revanche, on observe une diminution significative de ce paramètre pour les échantillons recuits à 1600 °C - 3 h et 8 h, confirmant une oxydation des échantillons sur une profondeur bien supérieure à 250 nm, confirmant ainsi les analyses par NBS.
Cependant, pour les échantillons recuits dans le nouveau tube, on observe un paramètre L_{bulk} d'environ 200 nm. Cela signifie que:

- L'échantillon recuit à 1400°C n'a pas été oxydé après 16 h supplémentaires de recuit.
- L'échantillon Ph, oxydé après un recuit à 1600°C pendant 8 h, puis recuit 8 h supplémentaires dans le nouveau tube a été réduit.

La spectroscopie Raman

Cette technique est aussi susceptible d'apporter des informations complémentaires sur l'oxydation en sondant les profondeurs inférieures à 500 nm avec une contribution importante de la surface (50 % du signal provient des 100 premiers nanomètres). En effet, Desgranges *et al.* [DESGRANGES 2011] ont montré que la forme allotropique U_4O_9 possédait une signature bien particulière en Raman. Nous avons réalisé des mesures Raman sur des échantillons Pb recuits, soit à 1400°C pendant 32 h soit à 1600°C pendant 16 h, pour lesquels les analyses PAS ne semblent pas indiquer d'oxydation. Toutes les analyses ont été réalisées au centre des grains, en trois zones différentes pour tester la reproductibilité. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 4-8 ,

sur laquelle nous avons superposé un spectre typique de forme allotropique U_4O_9 obtenu par Guimbretière *et al.* [GUIMBRETIERE 2012] avec le même appareil que pour nos analyses.

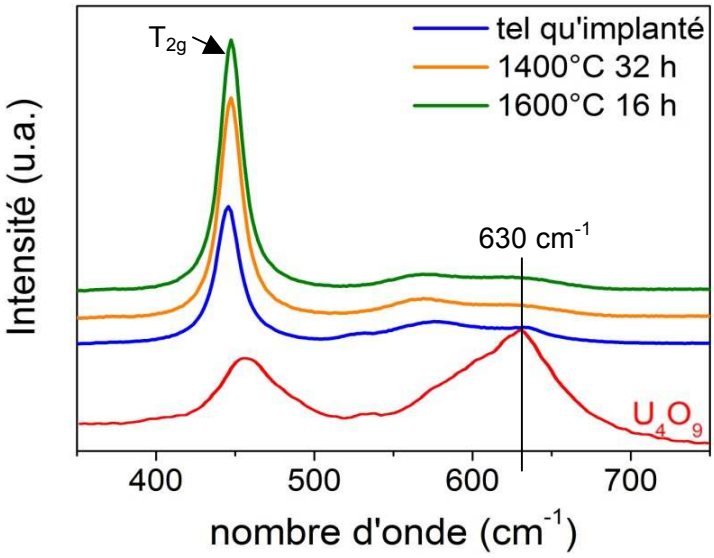


Figure 4-8 : Spectres Raman obtenus sur des échantillons à petits grains tels qu'implantés, recuits à 1400°C pendant 32 h et à 1600 °C pendant 16 h. Le spectre obtenu par Guimbretière et al. [GUIMBRETIERE 2012] sur un échantillon d'U_4O_9 est aussi présenté pour comparaison

Sur le spectre U_4O_9, on remarque la très forte intensité de la bande centrée à 630 cm^{-1} qui est attribuée à la formation de cuboctahèdres d'oxygène formés dans l'U_4O_9. Par comparaison, les cuboctahèdres ne sont pas présents dans nos échantillons recuits 32 h à 1400°C et 16 h à 1600 °C tout du moins dans les zones analysées par spectroscopie Raman. Sur la Figure 4-8, on observe une augmentation de l'intensité de la bande T_{2g}, à 455 cm^{-1} au cours des recuits, indiquant une restructuration de la matrice.

Ces analyses confirment les résultats PAS sur les échantillons recuits dans le nouveau tube en indiquant que la zone implantée en xénon est formée d'UO_{2+x} avec x faible (probablement inférieur à 0,1).

III.2. Observation de la formation et de l'évolution des bulles suite aux recuits

Afin de comprendre l'absence de diffusion apparente du xénon, nous avons cherché à caractériser les modifications microstructurales induites par l'implantation, et tout particulièrement la formation de bulles qui peuvent fortement influencer la mobilité du xénon. Cette étude a été réalisée par PAS et MET.

III.2.a. Effet de la concentration de xénon sur la nanostructure de UO_2 par MET

Des analyses par microscopie électronique à transmission ont été conduites sur des échantillons Gh recuits à 1400 °C pendant 32 h et à 1600 °C pendant 12 h. Une autre analyse a été réalisée sur un échantillon Gb recuit à 1600 °C pendant 16 h. Il est important de préciser que la préparation des lames minces a été réalisée après le recuit des échantillons et non pas avant le recuit pour étudier l'évolution in situ des bulles de xénon.

Afin d'observer les bulles, le faisceau d'électrons a été sur-focalisé ou sous-focalisé ce qui permet de faire apparaître des interférences de Fresnel à l'interface entre des phases de densités différentes, telles que les bulles de xénon. Cependant, ceci ne permet pas de mesurer précisément la taille des bulles comme nous l'illustrerons dans le prochain paragraphe.

i. Effet de la concentration de xénon : concentration élevée ($[Xe]_{max}$ ~1%at.)

i.a. Recuit à 1400°C

Un cliché sur-focalisé et un cliché sous-focalisé obtenus sur une lame mince prélevée sur un échantillon Gh recuit 32 h à 1400°C sont présentés sur la Figure 4-9. Il faut signaler que la lame FIB analysée s'est cassée avant son introduction dans le microscope. Une petite partie de la lame, plus épaisse, a cependant pu être analysée.

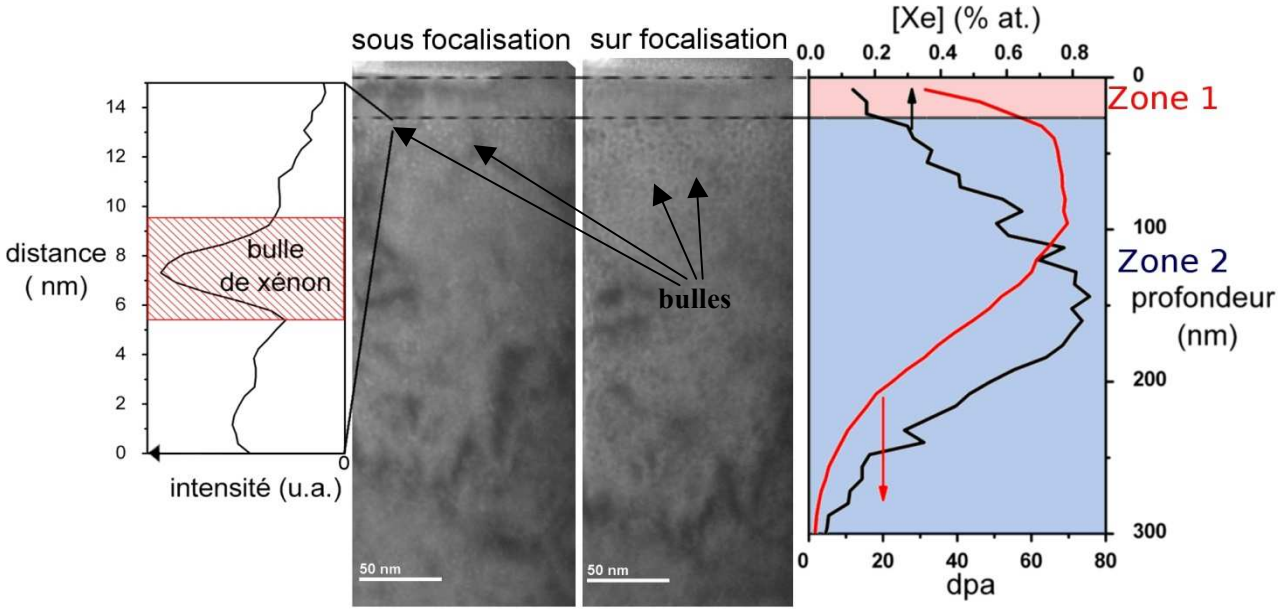


Figure 4-9 : Clichés MET sous-focalisé et sur-focalisé obtenus sur un échantillon Gh recuit à 1400 °C pendant 32 h. Les profils de défauts (en rouge) et de concentration de xénon (en noir) calculés à l'aide du logiciel SRIM sont aussi représentés (à droite des clichés). La variation de l'intensité d'électrons sur une distance de 15 nm, traversant une bulle, est aussi représentée à gauche.

Afin de s'assurer de la présence de bulles sur ces clichés, nous avons mesuré la variation de l'intensité d'électrons détectés sur une tâche claire dans le cliché sous-focalisé, correspondant à une tâche foncée sur le cliché sur-focalisé. Le pic centré sur 7,5 nm indique la signature d'une bulle de xénon. Cependant, n'étant pas au plan focal du microscope, les interférences observées ne permettent pas la détermination d'une distance précise et donc la taille des bulles sera estimée à 1 nm près.

Sur la Figure 4-9, les profils d'implantation (en noir) et de défauts (en rouge) simulés par SRIM sont juxtaposés aux clichés MET. Sur ces clichés, on distingue deux zones caractérisées comme il suit :

- Dans les 30 premiers nanomètres (zone 1) : absence de bulles ;
- Au delà de 30 nanomètres (zone 2) : présence de nombreuse bulles dont la taille moyenne est évaluée entre 1 et 3 nm.

i.b. Recuit à 1600°C

Une lame mince a été préparée à partir d'un échantillon Gh recuit à 1600 °C pendant 12 h. Comme précédemment, nous avons présenté sur la Figure 4-10 un cliché sur-focalisé et un cliché sous-focalisé ainsi que les profils de concentration (en noir) et de défauts (en rouge) simulés par SRIM.

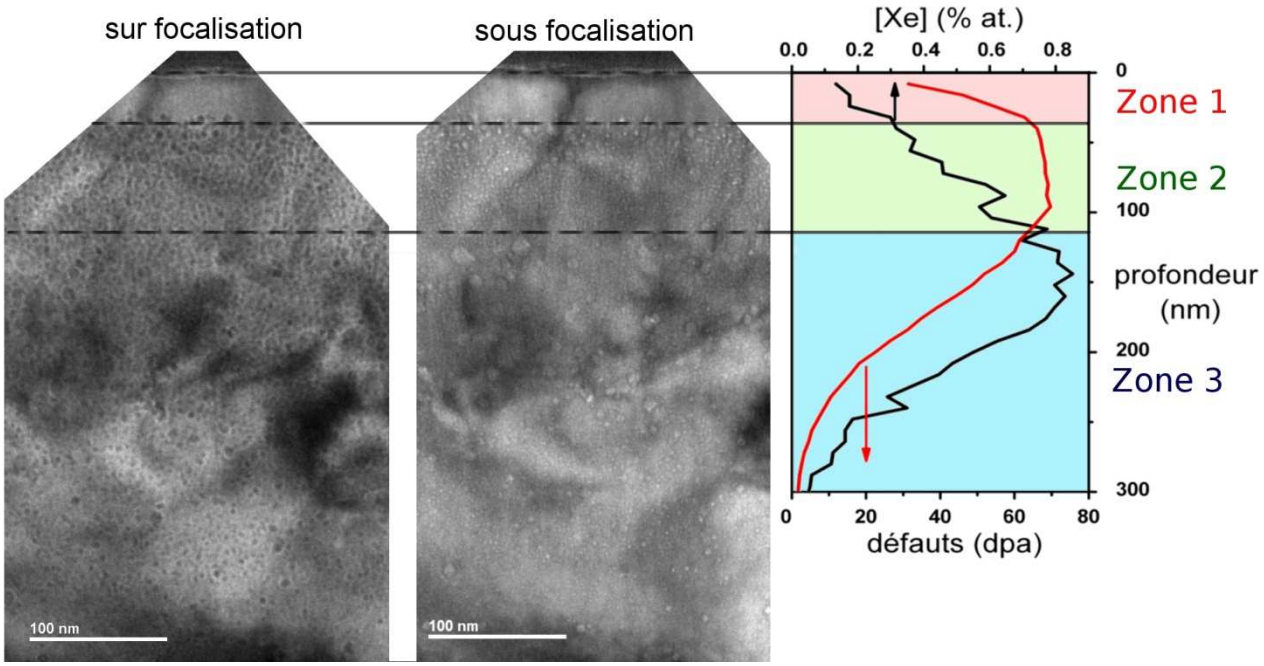


Figure 4-10 : Clichés MET sous-focalisé et sur-focalisé obtenus sur un échantillon Gh recuit à 1600°C pendant 12 h. Les profils de défauts (en rouge) et de concentration de xénon (en noir) calculés à l'aide du logiciel SRIM ont été accolés (à droite des clichés).

On observe la présence de trois zones distinctes :

- Pour les profondeurs inférieures à environ 40 nm (zone 1), aucune bulle n'est visible ;
- Pour les profondeurs comprises entre 40 et 110 nm, un grand nombre de bulles de petite taille (entre 1 et 3 nm) est détecté. On notera que la frontière entre la zone 1 et la zone 2 est constituée de bulles plus volumineuses (entre 3 et 5 nm). En comparant avec les profils SRIM, il apparait que cette zone correspond au maximum du profil de défauts ;
- La troisième zone est constituée de deux populations de bulles : des bulles de même taille que celles présentes dans la zone 2 et des bulles de tailles supérieures (jusqu'à plus de 10 nm). De plus, la présence de bulles sur l'ensemble du cliché indique qu'elles se forment même pour de faibles concentrations en xénon.

Des cartographies de cette lame mince ont aussi été réalisées en STEM à l'aide du détecteur HAADF dans le plan focal du microscope. Ce mode d'analyse entraîne la détection d'électrons non cohérents ce qui évite la formation d'interférences contrairement aux clichés présentés précédemment. Ce mode STEM permet donc de mieux visualiser les bulles ainsi que les défauts associés (tel que les boucles de dislocations). Un cliché est présenté sur la Figure 4-11.

Surface

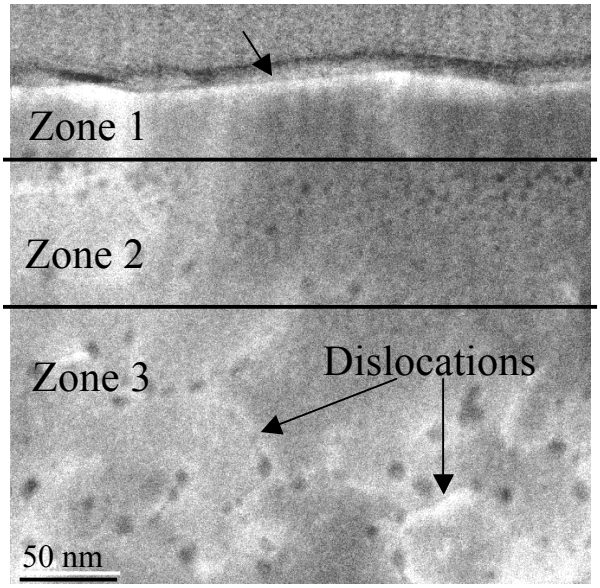


Figure 4-11 : Cartographie STEM d'un échantillon Gh recuit à 1600°C pendant 12 h

On observe sur la Figure 4-11, le même type de répartition des bulles que sur la Figure 4-10 avec la présence de 3 zones distinctes. Dans la troisième zone, les bulles observables (entre 7 et 10 nm) sont alignées sur un réseau de dislocations (zones claires), comme cela a été montré par ailleurs par Garcia *et al.* [GARCIA 2012].

ii. Effet de la concentration de xénon : concentration faible ($[Xe]_{max}$ ~0,1%at.)

Des analyses ont été réalisées par microscopie électronique d'une lame préparée à partir d'un échantillon Gb recuit à 1600°C pendant 12 h dont un cliché est présenté sur la Figure 4-12.

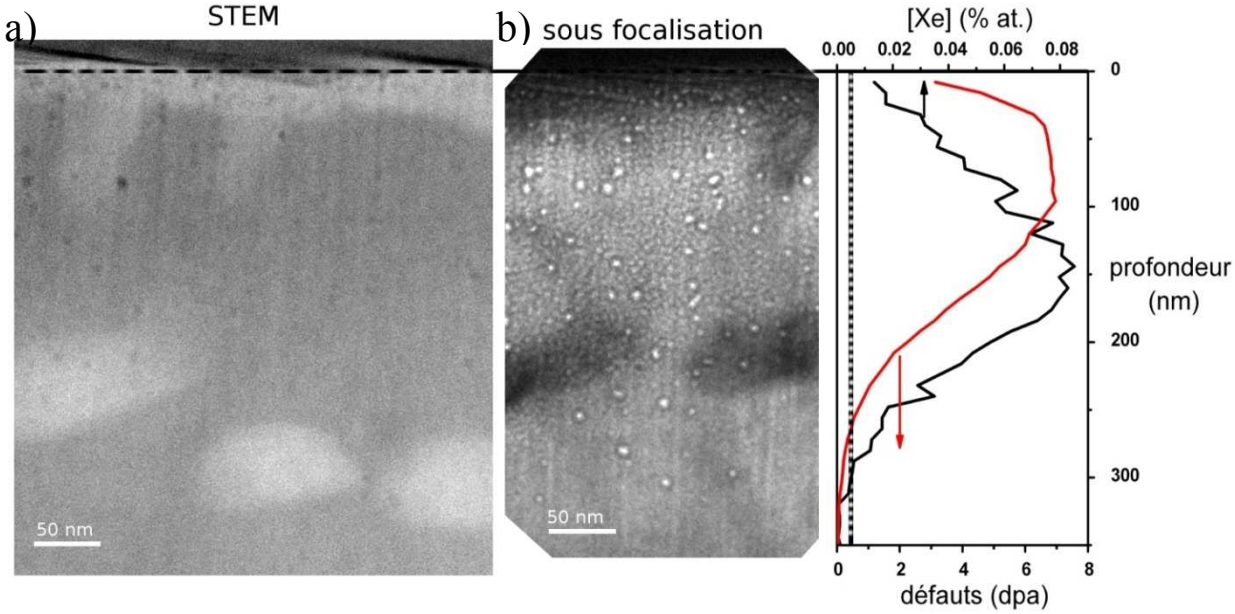


Figure 4-12: Cliché MET obtenu en STEM (a) ou en imagerie classique sous focalisé (b) sur un échantillon Gb recuit à 1600°C pendant 16 h. Les profils de défauts (en rouge) et de xénon (en noir) calculés à l'aide du logiciel SRIM ont été juxtaposés (à droite des clichés).

Sur cette figure, on note la formation d'une zone unique contenant une bi-population de bulles ayant respectivement des tailles comprises entre 1 et 3 nm et 5 et 7 nm. Contrairement à l'échantillon implanté à forte fluence, on observe sur le cliché STEM des bulles plus volumineuses et l'absence de dislocations.

En se basant sur le cliché MET (Figure 4-12-b), on estime que les bulles sont formées jusqu'à la profondeur d'environ 300 nm. A partir du profil d'implantation calculé par SRIM, nous proposons une valeur limite pour la formation des bulles de 0,005 % at. sur la concentration de xénon entraînant la formation des bulles. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Michel et al. [MICHEL 2012-2] qui ont observé l'apparition de bulles dès l'implantation à partir d'une concentration d'environ 0,001 % at. (Figure 4-13)

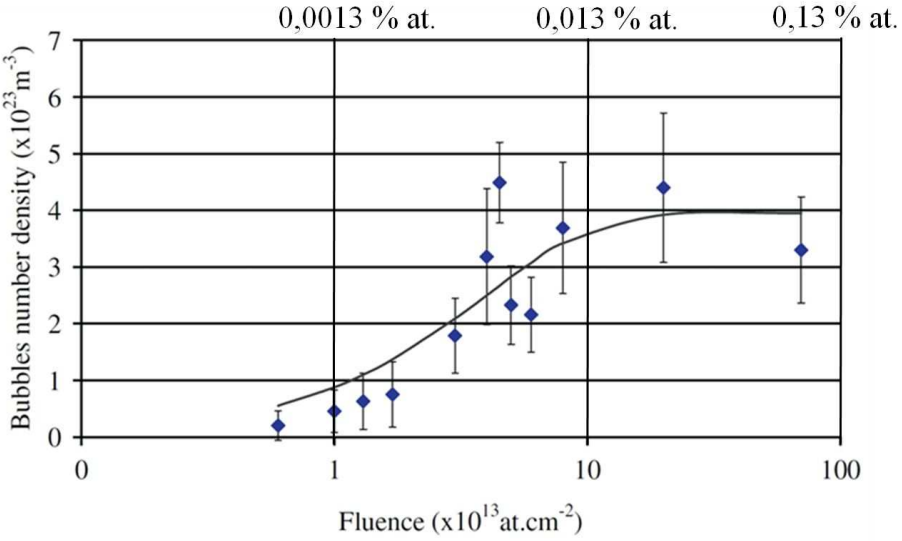


Figure 4-13 : Densité de bulles observées en fonction de la concentration de xénon présent dans l'échantillon [MICHEL 2012-2]

En conclusion, l'implantation suivie des recuits à 1400°C et 1600°C conduit à la formation de bulles de xénon. A faible fluence d'implantation, leur répartition est homogène dans toute la zone d'implantation alors qu'à forte fluence d'implantation, leur répartition est liée au profil de défauts et on observe la formation de différentes zones dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 4-7 :

Echantillon	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Gh 1600 °C 12 h	0→40 nm Absence de bulles	40→110 nm Petite bulles sans dislocations	Plus de 110 nm Bipopulation de bulles avec dislocations
Gh 1400 °C 32 h	0→30 nm Absence de bulles	Plus de 30 nm Petites de bulles (1~3 nm)	
Gb 1600 °C 16 h	0→~300 nm Bipopulation de bulles sans dislocations		

Tableau 4-7 : Caractéristiques des différentes zones observées sur les clichés MET des échantillons Gh recuit à 1600 °C 12 h, à 1400 °C 32h et Gb recuit à 1600 °C 16 h

En parallèle, nous avons mené une série d'analyses PAS sur des échantillons Ph recuits pendant différentes durées à 1400 °C et à 1600 °C. Afin d'étudier l'influence de la taille des grains et de la fluence d'implantation, nous avons aussi analysé deux échantillons implantés à $T_{ambiante}$ puis recuits à 1600°C pendant 16 h, le premier à gros grains implanté à forte fluence et le second à petits grains implanté à faible fluence.

III.2.b. Etude de l'évolution des bulles de xénon au cours des recuits par PAS

Plusieurs études ont montré que du positronium était formé dans le dioxyde d'uranium (par exemple [DJOURELOV 2011]). Dans la prochaine partie, nous présenterons comment les interactions du positronium avec le xénon peuvent être une signature de la formation des bulles dans UO_2.

i. Formation du positronium dans UO_2

Le positronium est un état lié d'un électron et d'un positron, formé par capture d'un électron de l'échantillon dans une zone de faible densité (proche de défauts). Deux types de positronium peuvent être formés, soit le para-positronium (p-Ps), où les spins de l'électron et du positron sont opposés, ou l'ortho-positronium (o-Ps) pour lequel les spins de l'électron et du positron sont parallèles. Les positroniums sont formés dans les proportions 1 p-Ps : 3 o-Ps.
Dans le vide, les modes de désintégration des deux formes de positronium sont très différentes : le p-Ps s'annihile en 2 gammas de 511 keV et a une durée de vie moyenne de $\tau_{p-Ps} = 0{,}125\ ns$, tandis que l'o-Ps a une durée de vie moyenne de $\tau_{o-Ps} = 142\ ns$ et se désintègre en 3 gammas. [BAMFORD 2006].
Dans l'UO_2 sans défaut, la faible durée de vie du p-Ps entraînera une annihilation de ce dernier en 2 gammas de 511 keV, conduisant à une augmentation du paramètre S. L'o-Ps est suffisamment stable pour interagir avec le milieu. Le positron de l'o-Ps s'annihile par capture d'un électron de l'échantillon plutôt qu'avec l'électron auquel il est lié. La formation de l'o-Ps n'entraînera donc pas de modifications des paramètres S et W mesurées.
Lorsque le p-Ps est capturé par une cavité, il entraînera une valeur du paramètre S très élevée (de 0,84 pour les cavités de 0,3 nm jusqu'à 0,93 pour des cavités supérieures à 1 nm) [DJOURELOV 2012]. Il a par ailleurs été montré par Mitory *et al*. [MITORY 2003] et Saito *et al*. [SAITO 2006] que le xénon pouvait entraîner la conversion d'un o-Ps en p-Ps, suite à des collisions atomiques. Lorsque des cavités sont remplies de xénon, on observe une augmentation très marquée du paramètre S, induite par la conversion d'une partie de l'o-Ps en p-Ps par les collisions de l'o-Ps avec le xénon.

ii. Impact de la température sur l'évolution temporelle des bulles

Afin d'étudier l'évolution des bulles par PAS, des analyses ont été réalisées sur des échantillons Ph recuits à 1400 °C (Figure 4-14-a et Figure 4-14-b) et à 1600 °C (Figure 4-14-c et Figure 4-14-d). Ces figures présentent l'évolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction d'une part de l'énergie des positons (en a et c), et d'autre part, du paramètre W/W_{bulk} (en b et d). Pour les spectres S/S_{bulk} en fonction de l'énergie, les données expérimentales sont représentées par des symboles et les ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT sont tracés en traits pleins. Pour les graphiques S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk}, des ajustements linéaires ont été réalisés en utilisant uniquement les énergies supérieures à 7 keV, afin de s'affranchir des effets de surface (cf. Chapitre III).

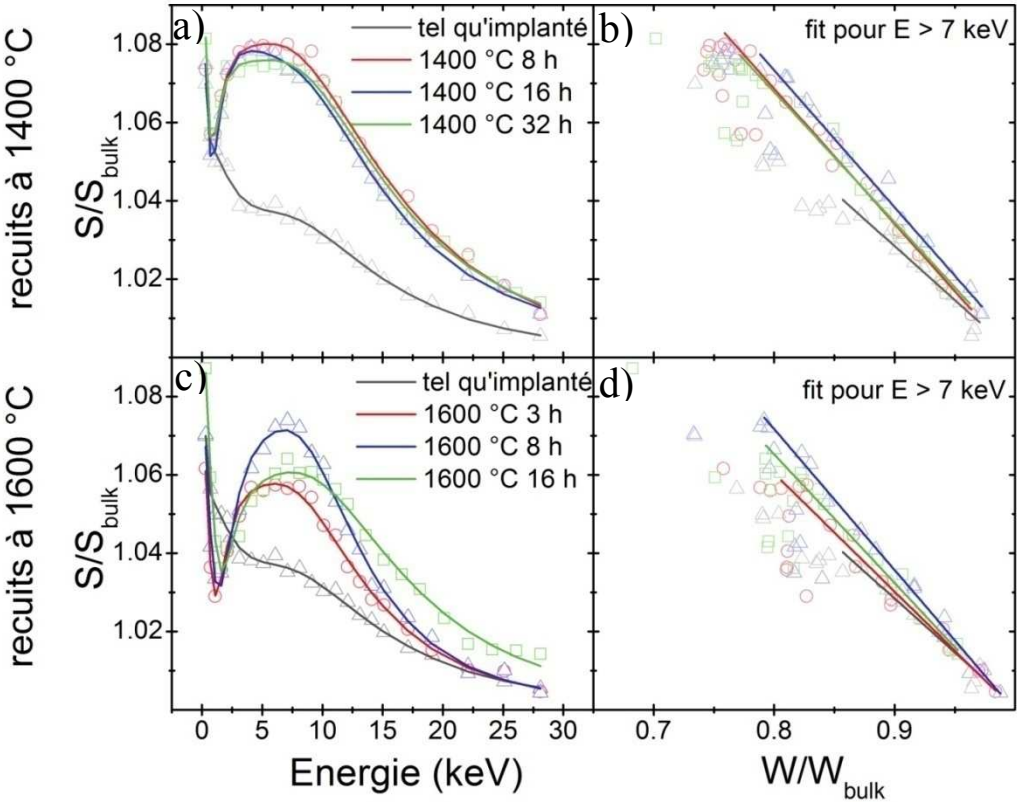


Figure 4-14 : Evolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positons incident et de S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} pour des échantillons Ph recuits à (a-b) 1400 °C ou (c-d) 1600 °C.

Sur les Figure 4-14-a et c, on observe tout d'abord une augmentation du paramètre S/S_{bulk} à partir de 1,6 keV quelles que soient les températures de recuit traduisant une augmentation de la concentration des défauts. Les Figure 4-14-b et mettent Figure 4-14-d en évidence un changement de la nature de ces défauts par l'augmentation de la pente.

Les paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT sont présentés dans le Tableau 4-8 et permettent d'obtenir des informations supplémentaires.

échantillon	Défauts				Bulk			R ± 0,02
	X_d (nm)	FWHM (nm)	S^*_d ± 0,001	W^*_d ± 0,0001	S_{bulk} ± 0,0004	W_{bulk} ± 0,0001	L_{bulk} (nm)	
Tel qu'implanté	41 ± 6	68 ± 10	0,532	0,0373	0,5044	0,0469	193 ± 26	0,28
1400 °C 8 h	49 ± 3	62 ± 4	0,571	0,0276	0,4970	0,0488	205 ± 12	0,34
1400 °C 16 h	42 ± 2	56 ± 2	0,569	0,0276	0,4983	0,0476	206 ± 13	0,35
1400 °C 32 h	54 ± 2	72 ± 2	0,567	0,0307	0,5015	0,0498	191 ± 25	0,33
1600 °C 3 h	62 ± 2	64 ± 2	0,552	0,0312	0,5009	0,0478	103 ± 22	0,30
1600 °C 8 h	81 ± 2	68 ± 2	0,563	0,0300	0,4982	0,0479	46 ± 9	0,35
1600 °C 16 h	94 ± 5	68 ± 4	0,553	0,0310	0,4975	0,0478	185 ± 22	0,32

Tableau 4-8 : Paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT à partir de données PAS mesurées sur les échantillons Ph après recuits à 1400°C et à 1600°C

Lors de recuits à 1400 °C, une augmentation de la profondeur moyenne de la couche de défauts (X_d) d'environ 10 nm apparait. On mesure une augmentation après chaque temps de recuit à 1600 °C pour atteindre la profondeur de 94 nm au bout de 16 h, soit une variation totale de 50 nm environ. Au cours de ce déplacement, il n'y a pas de modification significative du paramètre FDHM indiquant qu'il s'agit uniquement d'une translation de la zone contenant des défauts sondés.

Le maximum de la couche de défauts (S^*_d) corrélé avec la valeur de la pente (R) obtenue grâce aux ajustements des données S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} traduit l'évolution de la quantité et de la nature des défauts sondés.
A 1400°C, S^*_d augmente de 0,532 pour l'échantillon implanté à 0,571 pour l'échantillon recuit à 1400°C pendant 8h. Une diminution minime (0.002) de ce paramètre peut être observée pour les durées de recuits supérieures (16 h et 32 h). Cette quasi-stabilité pour les durées de recuit comprises entre 8 h et 32 h marque l'absence d'évolution des défauts sondés à 1400°C. Elle est confirmée par la stabilité des pentes (R) indiquant que la même nature de défauts se trouve dans les 3 échantillons recuits à 1400°C. L'ensemble de ces échantillons présente après recuits un paramètre S^*_d proche et bien supérieur à celui de l'échantillon tel qu'implanté, ce qui permet de conclure que des bulles sont formées dans les premières heures de recuits, puis ne subissent pas d'évolution lors des recuits plus longs

A 1600°C, on observe une augmentation du paramètre S^*_d au cours des deux premiers recuits de 3h et 8h, puis une diminution lors du derniers recuit. Les fortes modifications de ce paramètre traduisent une évolution continue des défauts au cours des recuits, pouvant aussi être caractérisées par les modifications de la pente (R). Pour ces échantillons, on observe tout d'abord une augmentation des paramètres S^*_d et R entre 0 et 3h puis entre 3 et 8 h, montrant que la formation des bulles s'étend sur une période comprise entre 3 h et 8 h. Au cours du dernier recuit (8 à 16 h), les paramètres S^*_d et R diminuent caractérisant une évolution différente des bulles de xénon.

iii. Impact de la taille des grains et de la fluence d'implantation sur la formation des bulles

Afin d'étudier l'impact de la fluence d'implantation et de la taille des grains sur l'évolution des bulles au cours des recuits, nous avons analysé en PAS deux échantillons Gh, l'un tel qu'implanté et un autre recuit à 1600°C pendant 16 h, et deux échantillons Pb, le premier tel qu'implanté et le second après recuit 1600°C 16h. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-15 et les paramètres d'ajustement dans le Tableau 4-9.

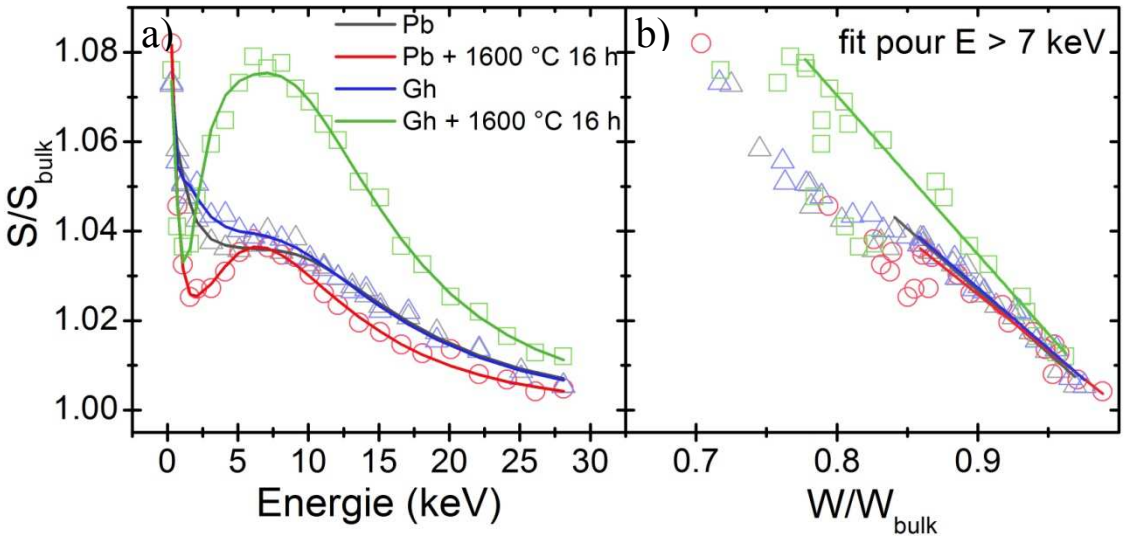


Figure 4-15 : Evolutions du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positons incidents (a) et de S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} (b) pour des échantillons Pb, et des échantillons Gh

Sur cette figure, on observe tout d'abord une augmentation du paramètre S/S_{bulk} pour l'échantillon Gh recuit à 1600 °C pendant 16 h. Cette augmentation n'est pas visible pour l'échantillon Pb recuit à 1600°C pendant 16 h. Enfin, une modification de pente (paramètre R) de l'échantillon Gh recuit à 1600 °C indique unemodification de la nature des défauts.

échantillon	Défauts				Bulk			R ± 0,02
	X_d (nm)	FWHM (nm)	S^*_d ± 0,001	W^*_d ± 0,0001	S_{bulk} ± 0,0004	W_{bulk} ± 0,0001	L_{bulk} (nm)	
Pb	72 ± 4	67 ± 4	0,532	0,0362	0,5021	0,0479	208 ± 33	0,28
Pb 1600 °C 16 h	80 ± 92	23 ± 67	0,534	0,0367	0,4979	0,0503	155± 31	0,25
Gh	40 ± 2	60 ± 2	0,534	0,0362	0,5031	0,0474	241 ± 26	0,27
Gh 1600 °C 16 h	75 ± 8	68 ± 4	0,567	0,0309	0,4991	0,0502	137 ± 21	0,35

Tableau 4-9 : Paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT à partir de données PAS mesurées sur des échantillons Pb, et des échantillons Gh

Pour les échantillons Gh, La valeur du paramètre S^*_d croît, ce qui traduit l'augmentation du nombre de défauts sondés par l'analyse. De même, on observe une augmentation significative de la pente R indiquant une modification de la nature des défauts sondés. Ce résultat est très similaire au résultat obtenu sur l'échantillon Ph après recuit à 1600°C 8h (Tableau 4-8). Ceci indique que la taille des grains n'a pas d'influence notable sur la formation des bulles dans nos conditions expérimentales.

Pour les échantillons implantés à faible fluence (Pb), les valeurs de S^*_d et de R mesurés sont comparables sur l'échantillon tel qu'implanté et après recuit 1600 °C 16 h. Ceci montre que les deux échantillons possèdent les mêmes types de défauts avec des concentrations similaires. En comparant ces résultats à ceux obtenus sur les échantillons implantés à forte fluence (échantillons Ph-Tableau 4-8), nous pouvons conclure que les mécanismes de migration du xénon sont fondamentalement influencés par la concentration en xénon.

En résumé sur les résultats PAS, la formation de bulles de xénon a été mise en évidence dans les échantillons implantés à forte fluence (Ph et Gh). Pour les recuits à 1400 °C, ces bulles ne semblent pas évoluer en fonction de la durée du recuit alors que des modifications de la nature des défauts ont été mises en évidence pour les recuits à 1600 °C. Nous n'avons pas observé de formation claire de bulles de xénon dans les échantillons implantés à faible fluence.

IV. Discussion

IV.1. Comparaison des résultats relatifs à la migration du xénon dans UO_2 avec la littérature

La seule évolution des profils de concentration que nous avons pu quantifier est un relâchement de xénon qui n'est ni induite par un transport, ni par la diffusion. Cette perte, homogène sur toute la profondeur, n'est observable que lors de recuits à 1600°C. Aucune influence des paramètres de notre étude (taille de grain, fluence et température d'implantation) n'a pu être mise en évidence. On se propose dans ce qui suit d'expliquer ce comportement.

Le diagramme de phases indique que seule la phase UO_{2+x} est présente à des températures supérieures à 1200 °C, pour les rapports O/U compris entre 2,00 et 2,25, comme c'est le cas pour nos échantillons. Par conséquent, lors de nos recuits, nous pouvons considérer que nous étudions la mobilité du xénon dans la phase UO_{2+x}. Or, il a été montré par Miekeley *et al.* [Miekeley 1972] que le coefficient de diffusion du xénon dans UO_{2+x} était supérieur à celui dan UO_2 stœchiométrique. De plus, ce coefficient est indépendant du rapport O/U pour des valeurs comprises entre 2,02 et 2,28. Ceci nous indique donc que nous nous trouvons dans des conditions pour lesquelles le coefficient de diffusion devrait être supérieur à ceux répertoriés dans la littérature pour UO_2 stœchiométrique. Or, la majorité des études présentées dans le chapitre II supposent uniquement un mécanisme diffusionel du xénon en calculant un coefficient de diffusion à partir de mesures du relâchement. Dans notre cas, nous avons vu que le relâchement observé n'est pas continu dans le temps et ne proviendrait donc pas, a priori, d'une diffusion intra-granulaire. Pour expliquer ces différences, des hypothèses peuvent être émises en lien avec des modifications de la microstructure de la matrice. Les deux mécanismes proposés sont présentés sur la Figure 4-16 :

- Apparition de fractures intra-granulaires pouvant provenir de contraintes mécaniques, thermiques ou même de l'oxydation (chapitre II). Nous avons observé par MET, la présence de craquelures sur l'échantillon Gh recuit 8 h (Figure 4-16-a).
- Oxydation locale (dans le grain). He et al. [HE 2010] ont mis en évidence par analyse par microscopie électronique couplée à une analyse chimique la formation de stœchiométries très hétérogènes (de $UO_{2,05}$ à $UO_{2,32}$) sur un échantillon d'$UO_{2,1}$ (Figure 4-16-b).

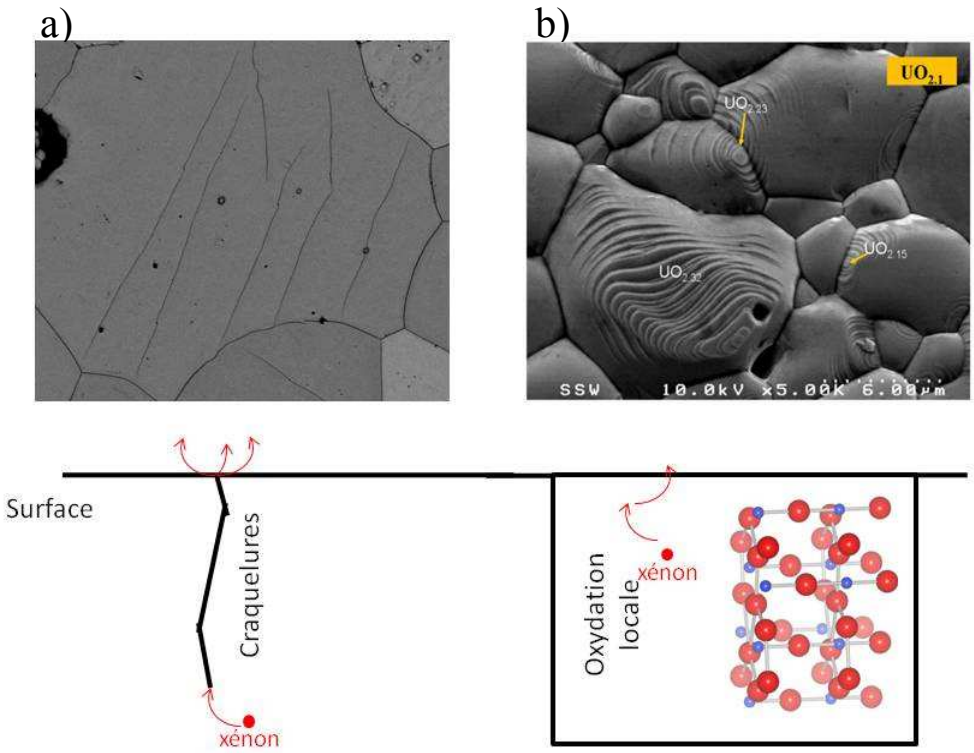


Figure 4-16 : Schématisation des différents mécanismes pouvant conduire à un relâchement par bouffée : la formation de craquelures (observée en a) sur un cliché MET obtenu à partir de l'échantillon Gh recuit 8 h), ou une oxydation localisée (mesuré par He et al. [He 2010] et présenté en b), ou par l'augmentation de la surface libre

Les différents coefficients de diffusion issus de la littérature ainsi que les limites supérieures que nous avons déterminées au cours de notre étude sont regroupés dans la Figure 4-17. Tous les auteurs ont étudié la migration du xénon avec des teneurs variant de 10^{-8} à 10^{-4} % at. sauf Zacharie et Bagger qui ont des teneurs comparables aux nôtres.

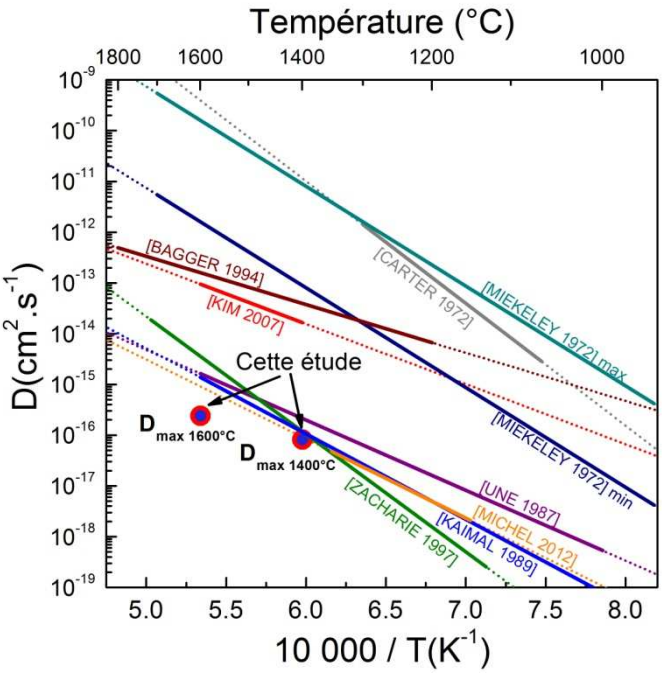


Figure 4-17 : Comparaison des coefficients de diffusion obtenus dans la littérature avec les limites supérieures déterminées à partir de l'évolution des profils de concentration d'échantillons recuits à 1400 °C et 1600 °C.

Les limites maximales du coefficient de diffusion que nous avons déterminées directement d'après l'évolution des profils de concentration sont inférieures à toutes les valeurs répertoriées dans la littérature. On comparera en particulier nos limites aux valeurs du coefficient de diffusion obtenues par Zacharie [ZACHARIE 1997]. A 1600 °C, la valeur de notre limite est entre 50 et 100 fois inférieure alors qu'elle est comparable à 1400 C.
De plus, Michel [MICHEL 2012] a montré que la concentration d'un élément tel que le krypton a un impact fort sur sa mobilité dans UO_2. La méthodologie de cette étude est basée sur l'implantation de krypton à deux fluences différentes : $5x10^{11}$ et $5x10^{15}$ $Kr.cm^{-2}$. Entre les deux fluences, une diminution d'un facteur 30 est observée. Michel attribue ce phénomène à un piégeage du krypton dans des bulles. Le krypton et le xénon étant tous les deux des gaz nobles, leur comportement dans UO_2 est assez similaire. Nous pouvons donc expliquer les faibles valeurs limites que nous avons pu déterminer dans notre étude par la formation de bulles dans nos échantillons, ralentissant la diffusion du xénon.

IV.2. Influence des bulles sur la migration thermique du xénon dans UO_2

IV.2.a. Pour les faibles fluences d'implantation (échantillon Pb et Gb)

On rappelle ici les observations tirées successivement des analyses PAS et MET :

- Il n'y a pas d'évolution significative de la courbe S en fonction de l'énergie entre les échantillons tel qu'implantés et les échantillons implantés puis recuits (Figure 4-15).
- Il existe une zone unique contenant des bulles et plus précisément une bi-population de bulles (Figure 4-12). Ceci est en accord avec les observations de Chkuaseli et Matzke [CHKUASELI 1993] pour une concentration de xénon d'environ 0,01 % atomique dont un cliché MET est présenté sur la Figure 4-18.

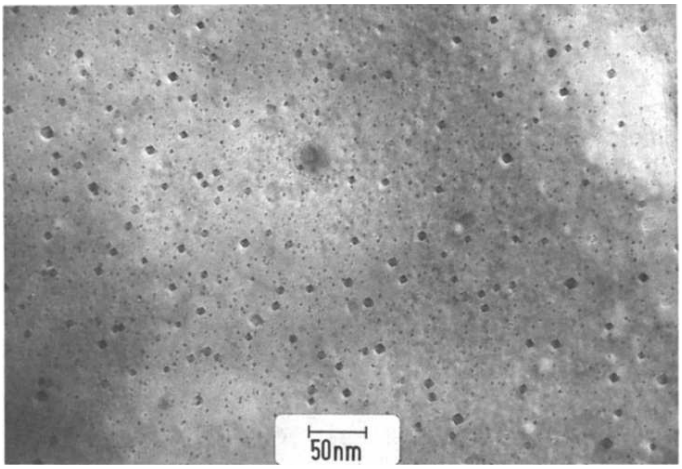


Figure 4-18 Cliché MET d'un échantillon irradié à 1GWj.tU^{-1} à $T_{ambiante}$ puis recuit 1400°C 1h. [CHKUSELI 1993]

La bi-population est expliquée par Chkuseli et Matzke par un mécanisme de migration-coalescence induit par le flux de lacunes provenant de la surface.

Le xénon serait donc piégé dans des bulles et la distance de migration des bulles intervenant dans le mécanisme de migration-coalescence serait trop faible pour être mesuré par SIMS.

IV.2.b. Pour les fortes fluences d'implantation (échantillons Ph et Gh)

Les analyses MET réalisées sur des échantillons Gh après les différents recuits prouvent l'apparition de bulles. Le protocole d'analyse que nous avons adopté, en ne prélevant les lames minces qu'une fois les échantillons recuits, nous permet de corréler les différentes populations de bulles avec la profondeur. Nous avons ainsi observé différentes zones dans les échantillons Gh recuits à 1400 °C pendant 32 h ou à 1600 °C pendant 12 h. Chaque zone possède des populations de bulles différentes. Nous avons cherché à corréler ces différentes zones aux profils de défauts obtenus par PAS sur les échantillons à petits grains (Ph) recuits à 1600°C pendant 8h et 16h et à 1400°C pendant 32h.

Pour comparer les résultats des deux méthodes d'analyse, on suppose que :

- Le comportement du xénon dans les grains est identique quelle que soit leur taille;
- Les joints de grains n'ont pas d'influence sur les mesures par PAS, ce qui a été confirmé après implantation (chapitre III).

La Figure 4-19 présente des clichés MET et les profils de défauts (en rouge) calculés par SRIM auquel sont ajoutés les profils de défauts obtenus par l'ajustement des données PAS (en bleu).

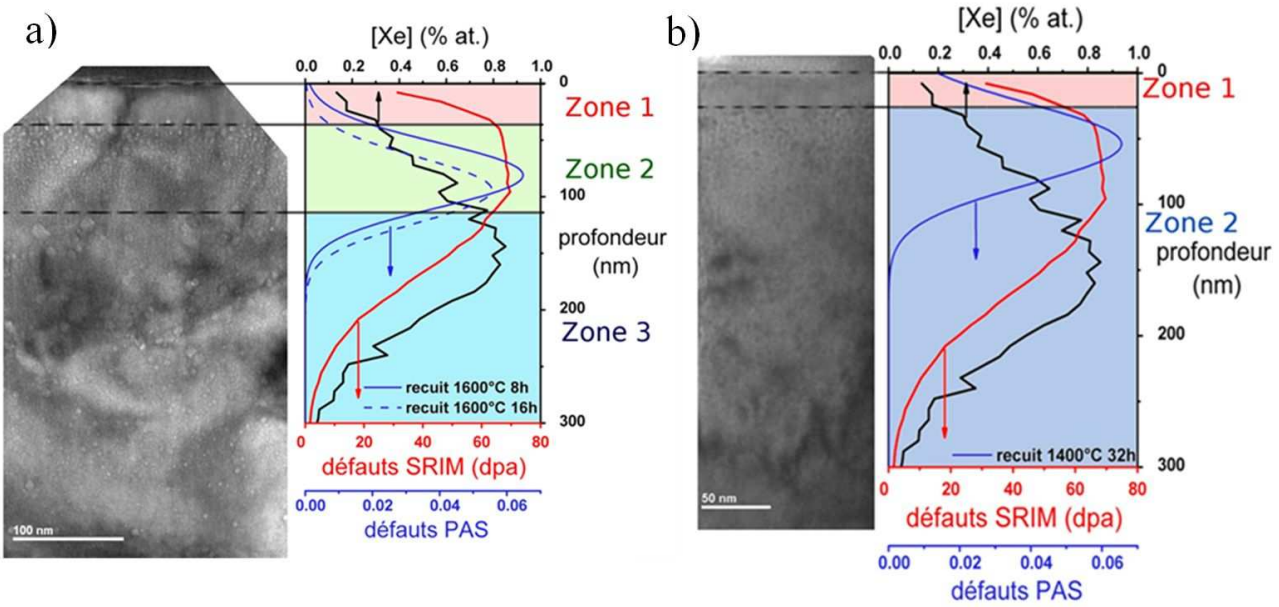


Figure 4-19: Comparaison des clichés MET et des zones de défauts déterminées par PAS pour les échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} (a) recuits à 1600°C pendant 8h (traits pleins bleus) et 16h (traits pointillés) et (b) 1400°C recuit pendant 32 h (traits pleins bleus). Les profils de défauts calculés par SRIM ont été ajoutés en rouge.

A 1600 °C (Figure 4-19-a), on distingue 3 zones, alors qu'à 1400°C, (Figure 4-19-b), seulement 2 zones ont pu être observées, ce que nous attribuons à la mauvaise qualité de la lame. Le fait que la quasi-totalité du profil de défauts PAS (en bleu) se situe sur une épaisseur d'environ 120 nm en dessous de la surface pour les deux températures corrobore cette hypothèse.

Rappelons que le PAS est sensible aux bulles de xénon. Or, on identifie des bulles volumineuses et des petites bulles dans la zone 3 qui n'entraînent pas de modification du paramètre S par rapport au bulk déterminé par PAS. Ce résultat démontre donc que le PAS n'est sensible aux bulles que dans certaines conditions.
Afin d'expliquer nos résultats, une des hypothèses pouvant être émises repose sur une pression différente des bulles suivant leur localisation dans l'échantillon et que cette pression influence la mesure PAS. Cette hypothèse est corroborée, d'une part par les études de Saito *et al.* [SAITO 2006] qui ont montré que le taux de conversion o-Ps → p-Ps dépend de la pression du gaz utilisé (xénon dans leur expérience) et d'autre part, par les études de Nogita et Une [NOGITA 1998] et Martin [MARTIN 2008] qui ont mesuré des bulles de xénon très pressurisées dans UO_2 (de 2 GPa à 20 GPa).

Les bulles en profondeur non observées par PAS (Zone 3) pourraient se dépressuriser via plusieurs mécanismes décrits par Donnelly et al. [DONNELLY 1991] :

- Soit en absorbant des lacunes ou d'autres clusters de gaz/lacunes (coalescence des bulles);
- Soit en créant des dislocations d'interstitiels comme proposé initialement par Grennwood *et al.* [GREENWOOD 1959] lorsque les bulles sont fortement pressurisées, à conditions que, comme le montrent Kamada *et al.* [KAMADA 1988], la densité de ces bulles ne soit pas trop grande ;
- Soit en étant traversées par des boucles de dislocations, entraînant un réarrangement local des atomes occasionnant une augmentation de leur volume.

Nous avons montré dans le chapitre III qu'après implantation deux zones étaient formées :

- Une zone près de la surface présentant peu de défauts étendus ;
- Une zone plus en profondeur (>140 nanomètres, correspondant à la zone 3 de la Figure 4-19-a) contenant des dislocations.

Ces observations ainsi que le cliché de la Figure 4-11 (montrant des bulles traversées par des dislocations) plaident en faveur du troisième mécanisme décrit par Donnelly. Le premier mécanisme peut toutefois être favorisé par la production de défauts ponctuels issus des défauts étendus (comme proposé par exemple par [SIEDMAN 1965]).

Les mécanismes proposés ci-dessus pour expliquer les résultats de notre étude sont résumés sur la Figure 4-20.

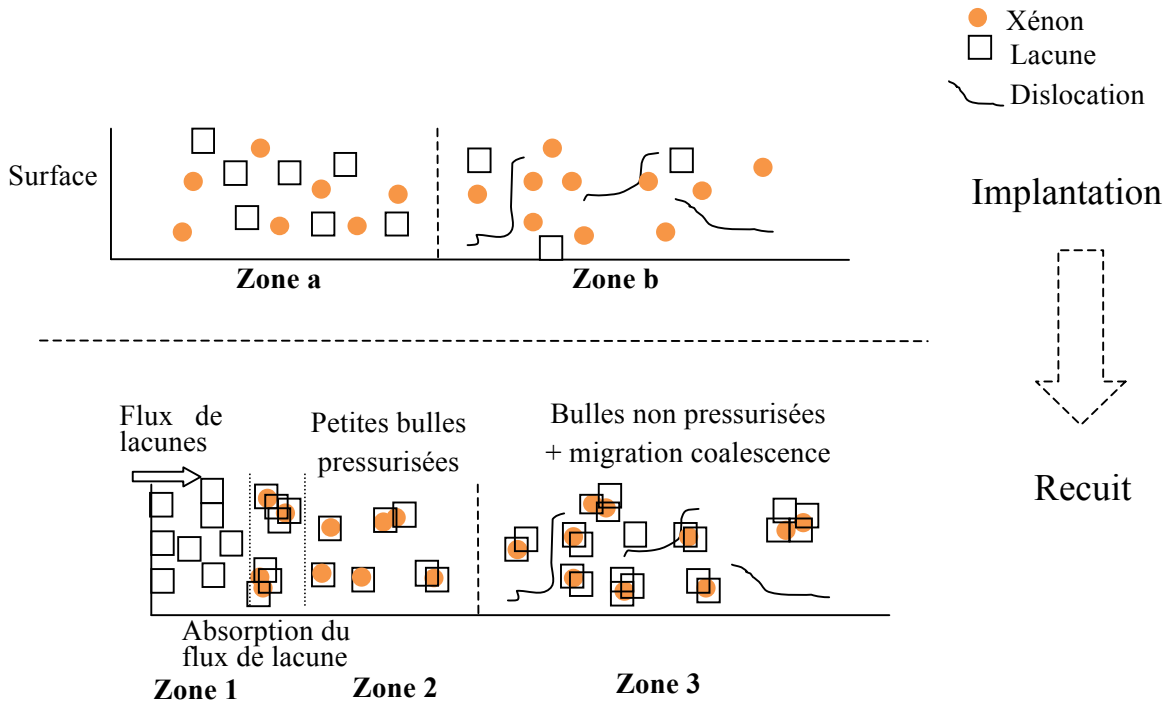


Figure 4-20: Représentation schématique du modèle que nous proposons pour expliquer la répartition des bulles dans les échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2}

- En accord avec le modèle de Evans [EVANS 1994] (cf. chapitre II), un flux de lacunes se forme depuis la surface jusqu'à la zone 2. Ce flux de lacunes est absorbé par les premières bulles, à la frontière zone 1 / zone 2 et entraîne la croissance des bulles (observables sur la Figure 4-19). Ce phénomène entraîne alors une dépressurisation des bulles.
- La zone 2 contient des bulles pressurisées provenant de la zone a. Cette formation de bulles se produit grâce à la recombinaison des défauts lacunaires avec le xénon, et ce jusqu'à ce **que tous les défauts aient été guéris**. Si les défauts ont été guéris, cela signifie donc que les bulles ne pourront plus ni croître ni se dépressuriser.
- La zone 3 est une zone de dislocations riche en lacunes. Ces lacunes peuvent permettre la dépressurisation des bulles. A 1600°C, la formation de bulles plus volumineuses résulte d'un mécanisme de coalescence des bulles dépressurisées comme cela a été expliqué pour les échantillons implantés à faible fluence.

V. Conclusion

Nous avons étudié l'évolution d'échantillons implantés en xénon au cours de recuits thermiques post implantation à partir des mesures par microsonde ionique des profils de xénon. Par rapport aux autres études, cette technique d'analyse permet de différencier les mécanismes à l'origine de la migration du xénon (transport, diffusion ou relâchement). Aucune modification des profils de concentration n'a été observée lors des recuits à 1400°C alors qu'à 1600°C, un relâchement a été observé dans certains cas. Quelles que soient les conditions d'implantation et de recuits, aucune diffusion et aucun transport n'ont été observés conduisant à déterminer un coefficient de diffusion limite inférieur aux valeurs mesurées par relâchement répertoriées dans la littérature.

Afin d'expliquer l'apparente stabilité du xénon, nous avons réalisé des analyses par microscopie électronique et par spectroscopie d'annihilation de positrons qui mettent en évidence la formation de bulles dans la zone d'implantation. Ces bulles, en piégeant le xénon ralentiraient sa diffusion. Pour les implantations à 10^{16} $Xe.cm^{-2}$, trois zones distinctes sont misent en évidence : (i) une première zone ne contenant pas de bulles proches de la surface, (ii) une seconde zone contenant une grande densité de petites bulles et enfin, (iii) une dernière zone contenant une bi-population de bulles. La formation de la deuxième zone s'explique par le modèle d'Evans qui met en jeu un flux de lacunes depuis la surface vers une zone contenant des bulles sur-pressurisées. Enfin, nous avons expliqué la formation de la dernière zone par la présence de dislocations permettant la dépressurisation et la croissance des bulles.
Pour les échantillons implantés à faible fluence, nous observons une bi-population de bulles réparties dans la zone d'implantation du xénon comparable à la zone 3 observée à forte fluence.

Selon les mécanismes que nous proposons, le rôle joué par la quantité de défauts initialement présents après implantation est majeur. Afin d'étudier l'impact de la création de défauts créés en continu lors du fonctionnement en réacteur, une étude sur le comportement du xénon soumis à l'irradiation a été effectuée et va être présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Etude de la mobilité du xénon sous irradiation

Dans la littérature, il est connu que l'irradiation a un impact important sur le relâchement des gaz de fission dans UO_2 pour les températures inférieures à 1400 °C. Dans le combustible, deux types d'interactions sont susceptibles d'entraîner la migration du xénon : les chocs balistiques et les excitations électroniques. Pour simuler les chocs balistiques, nous avons irradié les échantillons avec des ions argon de 800 keV. Les excitations électroniques ont été simulées par des irradiations avec des ions iode de près de 200 MeV.

Plan du chapitre

I. Introduction ____ **146**

II. Mise en œuvre des expériences d'irradiation ____ **148**

II.1. La cellule d'irradiation ____ 148

II.2. Conditions d'irradiation ____ 149

III. Etude des effets balistiques ____ **153**

III.1. Evolution des profils de concentration de xénon ____ 153

III.2. Evolution de la microstructure ____ 154

IV. Effet de l'excitation électronique ____ **157**

IV.1. Mesures préliminaires : irradiation avec des ions iode de 152 MeV ($\boldsymbol{dEdxe = 27\ keV.nm - 1}$) ____ 157

IV.2. Irradiation avec ions iode de 182 MeV ($\boldsymbol{dEdxe = 30\ keV.nm - 1}$) ____ 161

V. Discussion ____ **171**

V.1. Effet de l'irradiation sur la microstructure de UO_2 ____ 171

V.2. Effet de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 ____ 173

VI. Conclusion ____ **177**

I. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude de la migration du xénon dans UO_2 sous irradiation à différentes températures. Nous avons montré au chapitre II que deux régimes d'interaction entre UO_2 et les produits de fission pouvaient avoir lieu : lorsque les produits de fission ont une énergie élevée (supérieure à 100 keV/u [HUASI 2011]), ils déposent de l'énergie qui entraîne une augmentation de la température locale, le long de leur passage. Lorsque les ions ont une énergie faible, ils interagissent avec les atomes de la matrice individuellement au travers de chocs balistiques. Nous avons cherché à étudier l'impact des deux types d'interaction sur la mobilité du xénon dans UO_2.

La Figure 5-1 présente la méthodologie utilisée pour simuler l'effet de ces deux types d'interactions.

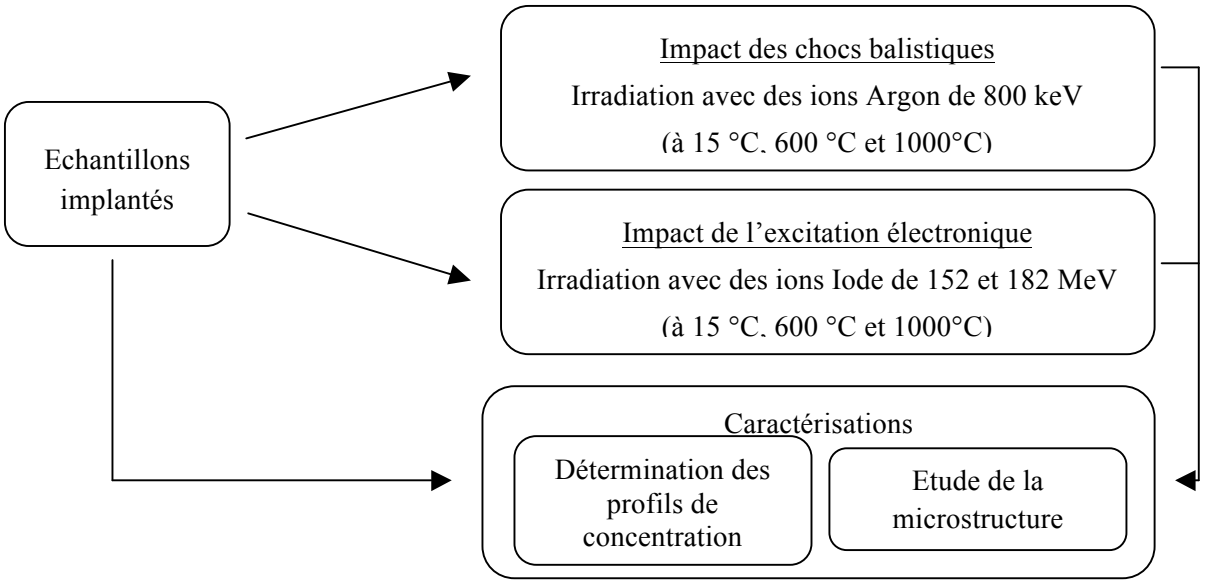


Figure 5-1: Méthodologie utilisée pour étudier l'impact de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2

Afin de simuler l'impact des dégâts balistiques, nous avons utilisé des ions de faible énergie (Ar de 800 keV), et pour étudier l'impact de l'excitation électronique, nous avons effectué deux campagnes d'irradiation avec des ions de haute énergie (respectivement I de 152 et 182 MeV). Les irradiations ont été réalisées à la température de 15°C, puis à des températures représentatives des conditions réacteur : 600°C (température du bord de la pastille) et 1000°C (température estimée du centre de la pastille). Comme au chapitre précédent, nous cherchons à déterminer les profils de distribution du xénon par SIMS et à caractériser la microstructure des pastilles irradiées par MET, Raman et PAS, ceci afin de comprendre les mécanismes de migration du xénon. Les différentes analyses réalisées sur les échantillons irradiés sont récapitulées dans le Tableau 5-1.

	PAS	**MET**	**Raman**
Ar 800 keV	non	oui	oui
I 152 MeV	oui	non	oui
I 182 MeV	non	oui	oui

Tableau 5-1 : Récapitulatif des différentes analyses réalisées suite aux irradiations

Les températures d'irradiation ont été également choisies en se positionnant dans l'un des trois régimes d'irradiation déterminés par Turnbull (cf. chapitre II). La Figure 5-2 présente le diagramme d'Arrhenius de

diffusion du xénon dans UO_2 au cours de son irradiation en réacteur, déterminé par Turnbull et al. [TURNBULL 1982]. Il permet de visualiser dans quel régime nos irradiations se situent

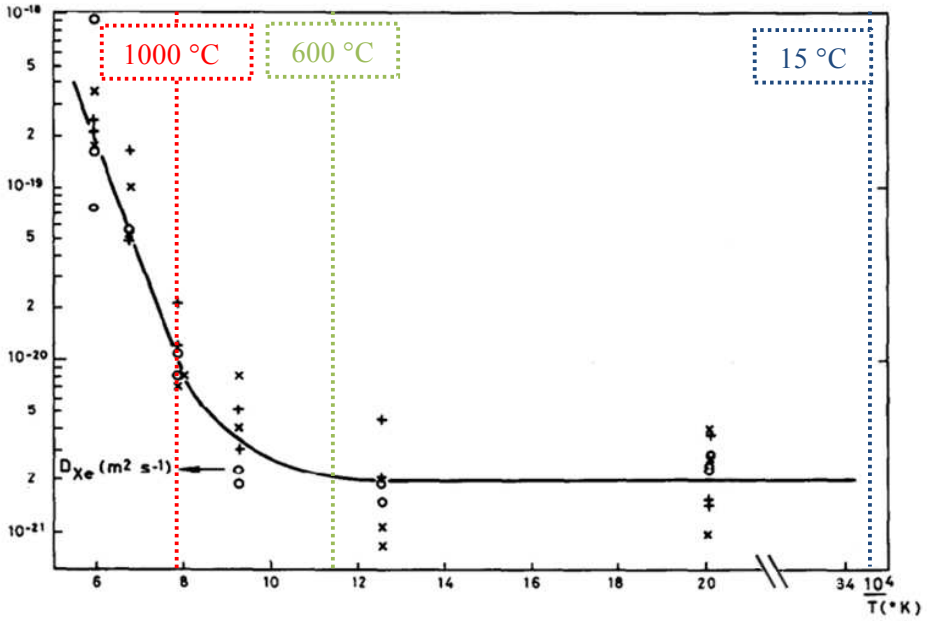


Figure 5-2: Diagramme d'Arrhenius de diffusion du xénon dans UO_2 sous irradiation en réacteur déterminé par Turnbull et al. [TURNBULL 1982]. Les températures d'irradiation de notre étude ont été ajoutées sur le graphique.

L'irradiation à 15°C correspond au régime athermique, et les irradiations à 600°C et 1000°C correspondent à la limite inférieure et supérieure du régime dit de diffusion assistée par irradiation (appelé D_2 dans le chapitre II, section IV.2.c).

La même nomenclature des échantillons que pour les chapitres précédents a été utilisée. Elle est rappelée dans le Tableau 5-2.

Taille de grains	**P**→ échantillon à petits grains	**G**→ échantillon à gros grains
Conditions d'implantation	**b**→ implantation à la fluence de 10^{15} Xe.cm^{-2} à 15 °C	**h**→ implantation à la fluence de 10^{16} Xe.cm^{-2} à 15 °C

Tableau 5-2 : Nomenclature utilisée pour caractériser la taille de grain et la fluence d'implantation des échantillons

Nous allons maintenant décrire en détails les dispositifs expérimentaux et le choix des conditions d'irradiation.

II. Mise en œuvre des expériences d'irradiation

II.1. La cellule d'irradiation

Une cellule dédiée à l'irradiation avait été développée à l'IPNL au cours des thèses de Bérerd [BERERD 2003] et de Pipon [PIPON 2006]. Cette cellule a été modifiée avec l'aide de Christophe Peaucelle pour permettre d'atteindre des températures supérieures à 1000°C. Un schéma et une photo de la nouvelle cellule sont présentés sur la Figure 5-3.

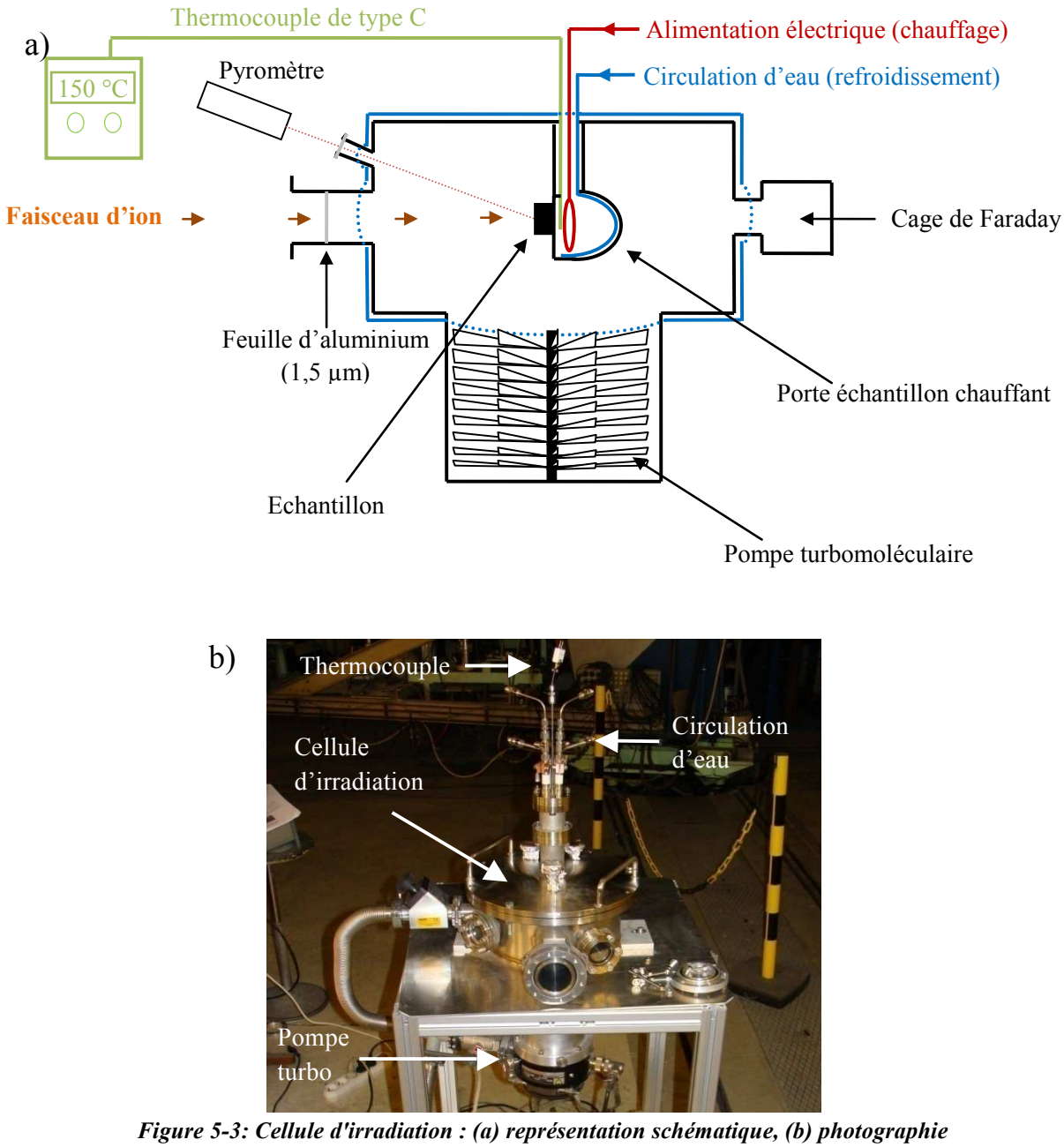


Figure 5-3: Cellule d'irradiation : (a) représentation schématique, (b) photographie

Le vide est maintenu dans la gamme de 10^{-6} mbar tout au long des irradiations grâce à une pompe turbomoléculaire. La température de l'échantillon est mesurée via deux dispositifs, soit un thermocouple de

type C placé dans le porte-échantillon, soit un pyromètre bichromatique IGAR 12-LO de marque LumaSense permettant la mesure de la température par analyses du spectre lumineux émis à la surface de l'échantillon. La cellule étant en acier inoxydable, elle se détériore si ses parois se trouvent à une température supérieure à 800 °C. Un système de refroidissement utilisant de l'eau dé-ionisée permet l'évacuation de la chaleur à l'extérieur de la cellule. Une cage de Faraday permet la mesure de l'intensité du faisceau en rétractant le porte-échantillon. Une feuille d'aluminium de 1,5 µm d'épaisseur peut être placée sur le trajet des ions et permet d'éviter toute contamination de l'accélérateur en cas de pulvérisation d'uranium.

La Figure 5-4 présente une photo du porte-échantillons dans son ensemble (Figure 5-4-a) et des échantillons lors de l'irradiation (Figure 5-4-b)

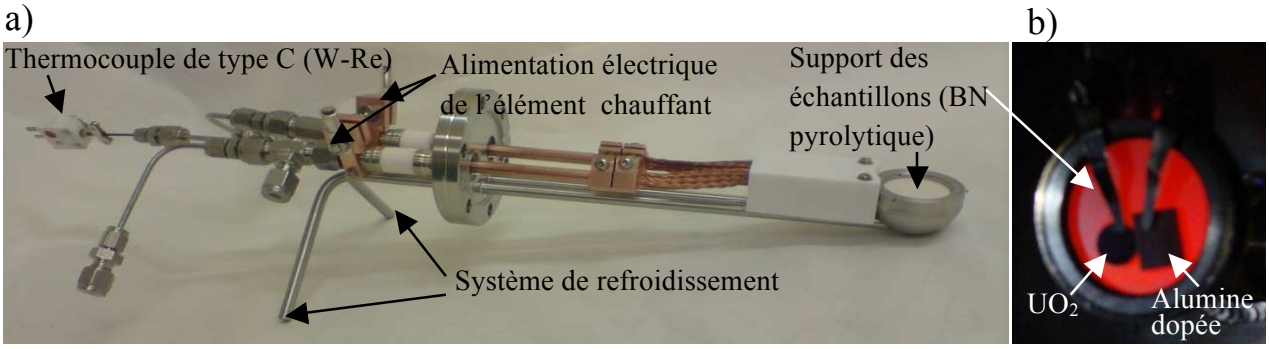


Figure 5-4: Porte échantillons chauffant placé dans la cellule d'irradiation (a) vue générale, (b) vue des échantillons en cours d'expérience

Sur cette figure, nous pouvons observer le porte-échantillons constitué d'une plaque de BN pyrolytique derrière laquelle est placé un élément chauffant en graphite. Un courant électrique permet de régler la puissance délivrée par l'élément chauffant. Une cible d'alumine dopée au chrome de 1,1 cm^2 est accolée à l'échantillon. Cette alumine dopée au chrome a pour propriété principale d'être luminescente sous l'impact du faisceau et permet ainsi de régler le faisceau à la taille désirée.

II.2. Conditions d'irradiation

II.2.a. Irradiation avec des ions argon de 800 keV

Les irradiations avec des ions argon de 800 keV ont été réalisées à l'IPNL sur des échantillons Pb :

- soit en utilisant l'implanteur IMIO400 de l'IPNL pour les irradiations à 15 °C et à 600°C à l'aide des portes échantillons décrits au chapitre III. Les irradiations ont alors été réalisées par Angéla Perrat Mabilon. Le flux utilisé lors de l'irradiation était de $7x10^{12}$ $Ar.cm^{-2}.s^{-1}$;
- soit sur l'accélérateur 4 MV pour les irradiations à 1000°C en utilisant la cellule d'irradiation précédemment décrite. Le flux lors de l'irradiation était de $1,25x10^{12}$ $Ar.cm^{-2}.s^{-1}$.

Dans les deux cas, la fluence atteinte était de $3,5x10^{16}$ $Ar.cm^{-2}$ ce qui induit un nombre de dpa supérieur à celui créé par l'implantation. La Figure 5-5 superpose les profils de concentration de xénon et d'argon et les profils d'endommagement calculés par le logiciel SRIM.

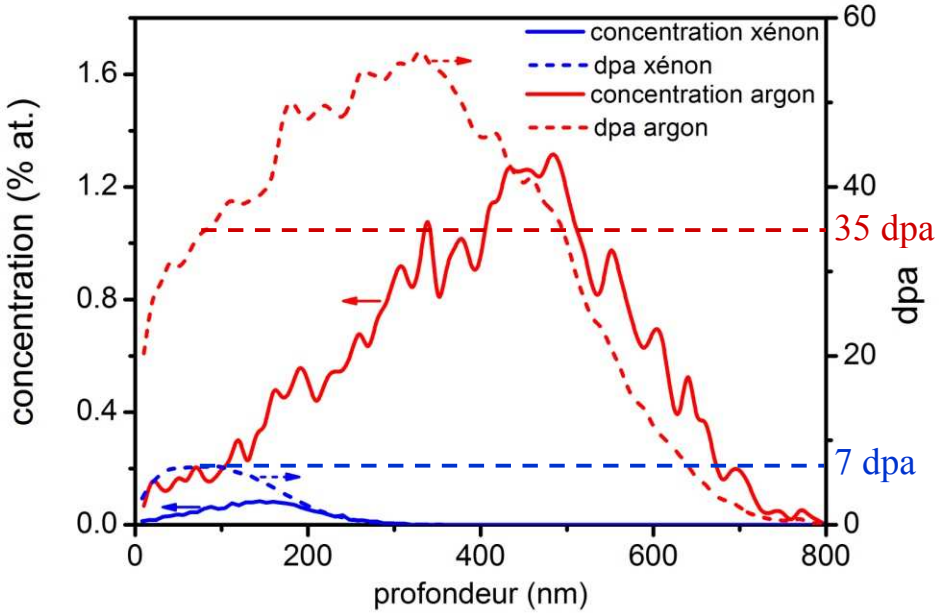


Figure 5-5: Simulation SRIM des profils de concentration et de l'endommagement créé par l'implantation de xénon à la fluence de 10^{15} Xe.cm^{-2} et par des ions argon à la fluence de $3{,}5x10^{16}$ Ar.cm^{-2}

L'implantation en xénon entraîne une concentration maximale de défauts évaluée à 7 dpa alors que l'irradiation en argon crée 38 dpa au maximum du profil de concentration en xénon. Il est à noter que le pouvoir d'arrêt électronique est estimé à 1,2 keV.nm^{-1} en surface et ne devrait pas avoir d'impact sur la mobilité du xénon. Dans ces expériences, les effets d'irradiations étudiés seront donc très majoritairement balistiques.

II.2.b. Irradiation avec des ions iode de haute énergie

Deux campagnes d'irradiation ont été réalisées, en mai 2011 et en mai 2012, sur l'accélérateur Tandem 15 MV de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) en utilisant la cellule d'irradiation décrite précédemment. La Figure 5-6 présente un schéma de fonctionnement de l'accélérateur.

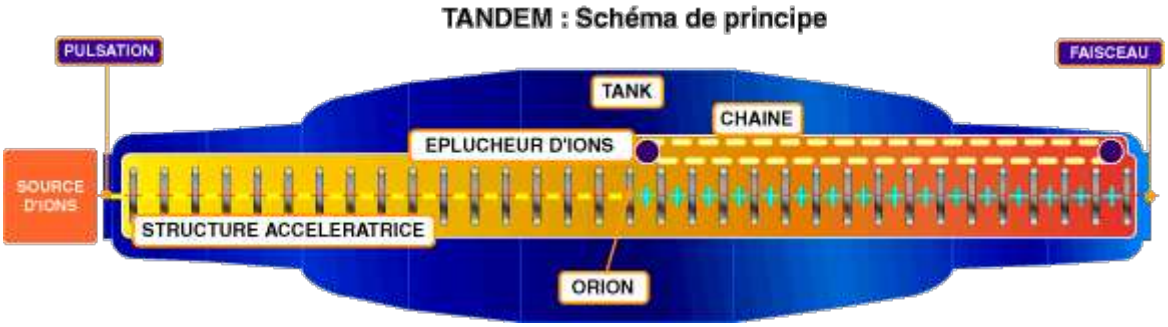


Figure 5-6: schéma de l'accélérateur Tandem de l'IPNO [TANDEM 2012]

Le fonctionnement de cet accélérateur peut être décrit de la manière suivante : une tension fixée au début de l'expérience est maintenue entre le centre du tube accélérateur (au niveau de l'éplucheur d'ions) et les extrémités du tube (au niveau de la source d'ions et de l'extraction du faisceau).

Un faisceau d'ions négatifs est créé dans la source d'ions HICONEX 384. Il est ensuite accéléré dans la colonne jusqu'à atteindre l'éplucheur d'ions, qui est une feuille de carbone de 2 µm d'épaisseur. Lors de la traversée de cette feuille, l'anion incident devient un cation. Il sera de nouveau accéléré par le champ électrique présent dans l'accélérateur. Un secteur électromagnétique permet ensuite la sélection de l'isotope et de l'énergie désirée et la focalisation du faisceau. La cellule d'irradiation a pu être utilisée sur la voie 410 du Tandem d'Orsay. La Figure 5-7 présente sa disposition sur cette voie.

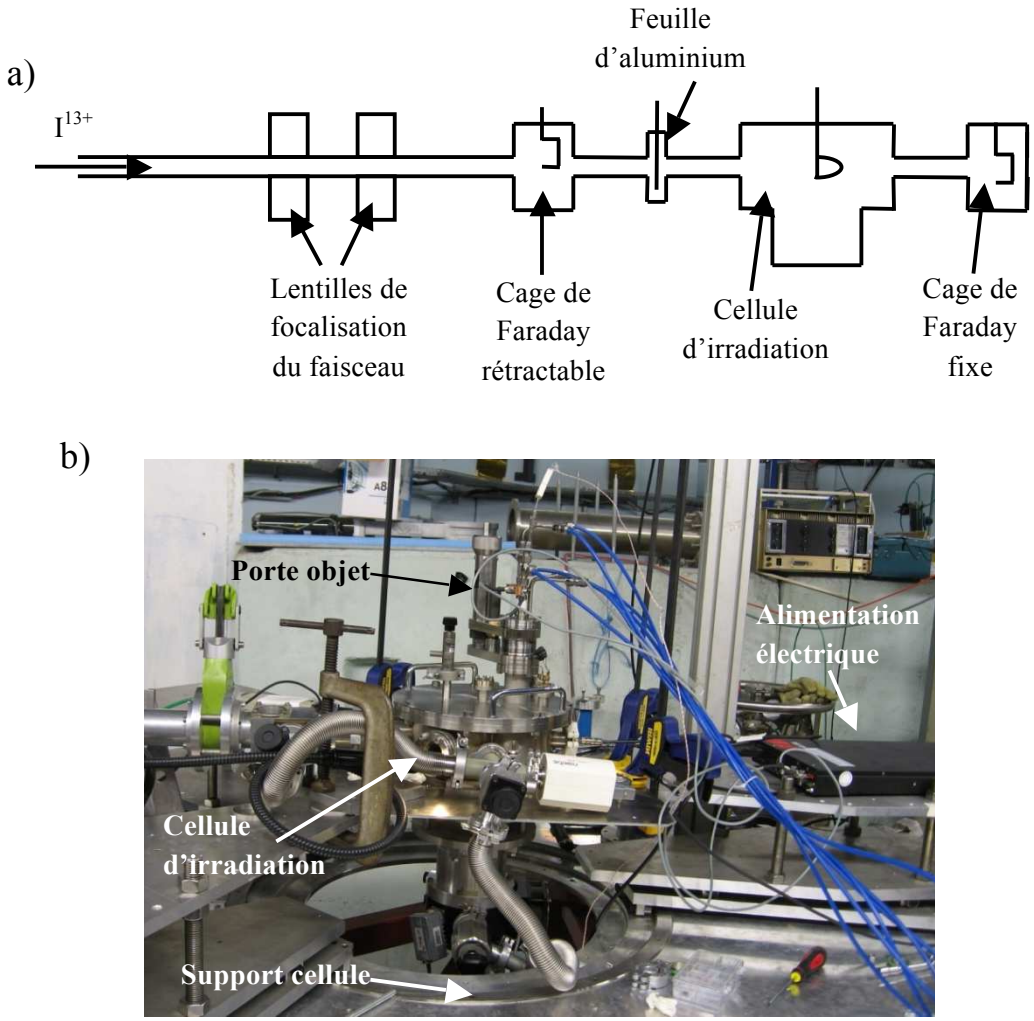


Figure 5-7 : (a) schéma de l'installation de la cellule d'irradiation sur la voie 410 du Tandem accélérateur (b) Photo de la cellule d'irradiation au Tandem d'Orsay

La cellule d'irradiation est fixée sur un plateau à 1,5 m de hauteur permettant son alignement avec la sortie du faisceau.

Au cours de l'irradiation, les feuilles de carbone de l'éplucheur d'ions s'usent et induisent une diminution de l'intensité délivrée par l'accélérateur. La cellule d'irradiation ne possédant pas de mesure du courant en ligne, nous mesurons toutes les 5 minutes l'intensité délivrée par l'accélérateur à l'aide d'une cage de Faraday placée en amont dans la voie 410 (cf Figure 5-7-a). Lorsqu'une chute d'intensité du faisceau est observée, les paramètres du faisceau sont ajustés. Si aucune amélioration n'est observée, ceci signifie que la feuille de carbone est percée. Elle est alors remplacée par une nouvelle feuille.

Nous allons maintenant décrire le choix des conditions d'irradiation.

Afin de pouvoir étudier l'impact des excitations électroniques, nous avons cherché à obtenir la plus grande valeur possible du pouvoir d'arrêt électronique. Parmi les ions lourds disponibles au TANDEM d'Orsay (Ag, I, Te et Au), seul un faisceau d'iode permet d'obtenir à la fois une énergie assez élevée (200 MeV au maximum) ainsi qu'un courant assez important pour l'obtention d'un flux théorique de l'ordre de $5x10^{10}$ $I.cm^{-2}.s^{-1}$ (les valeurs mesurées des flux seront discutées plus loin dans le chapitre). Pour des irradiations d'une durée d'environ 8 heures, cela conduit à une fluence d'irradiation de l'ordre de 10^{15} $I.cm^{-2}$.
En pratique, lors des deux campagnes, l'énergie délivrée sur la cible a été mesurée à 152 MeV et à 182 MeV respectivement pour la campagne 1 et la campagne 2. Les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire simulés par SRIM correspondant à ces irradiations sont présentés sur la Figure 5-8. La concentration en iode et en xénon a également été ajoutée sur cette figure.

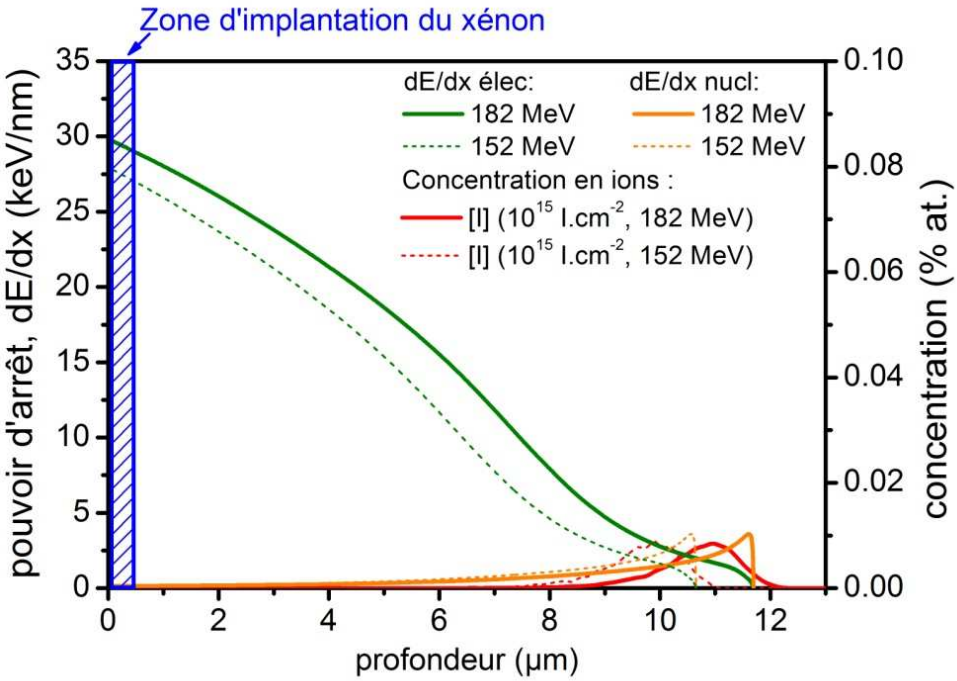


Figure 5-8 : Simulation SRIM des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire de UO_2 pour les ions iodes de 182 MeV et 152 MeV en fonction de la profondeur. Le profil de concentration des ions iode pour ces deux énergies est aussi indiqué

En surface, le pouvoir d'arrêt électronique est d'environ 30 keV/nm pour les irradiations de 182 MeV et d'environ 27 $keV.nm^{-1}$ pour les irradiations de 152 MeV. Dans cette zone, l'impact des dégâts balistiques (dE/dx nucléaire) est négligeable (0,21 dpa pour les irradiations de 152 MeV et 0,19 dpa pour celle de 182 MeV).
Selon les simulations SRIM, le parcours projeté de l'iode est d'environ 11 µm pour les irradiations de 182 MeV (10 µm pour celles de 152 MeV) et celui du xénon implanté à 800 keV est de 140 nm. Il n'y a donc pas d'interactions chimiques entre l'iode et le xénon.
Le Tableau 5-3 récapitule les différentes conditions d'irradiation avec des ions argon ou iode effectuées au cours de cette thèse.

Lieu	Ions	Energie (MeV)	$\left.\frac{dE}{dx}\right\|_e$ en surface	dpa d'irradiation dans la zone du xénon	Flux moyen	Fluence	Température d'irradiation
IPNL IMIO 400	Ar^{2+}	0,8	1,2 keV.nm^{-1}	38	7x10^{12} Ar.cm^{-2}.s^{-1}	3,5x10^{16} Ar.cm^{-2}	15°C, 600°C
IPNL VdG 4 MV	Ar^{+}	0,8	1,2 keV.nm^{-1}	38	1,25x10^{12} Ar.cm^{-2}.s^{-1}	3,5x10^{16} Ar.cm^{-2}	1000°C
IPNO Tandem 15 MV Campagne 1	I^{13+}	152	27 keV.nm^{-1}	0,21	2.10^{10} I.cm^{-2}.s^{-1}	10^{15} I.cm^{-2}	15°C, 600°C, 1000°C
IPNO Tandem 15 MV Campagne 2	I^{13+}	182	29 keV.nm^{-1}	0,18	8.10^{10} I.cm^{-2}.s^{-1}	10^{15} I.cm^{-2}	15°C, 600°C, 1000°C

Tableau 5-3 : Résumé des conditions d'irradiation des échantillons

Après irradiation, différentes caractérisations ont été effectuées (SIMS, PAS, Raman, MET). Les résultats des différentes mesures sont présentés dans les parties suivantes.

III. Etude des effets balistiques

III.1. Evolution des profils de concentration de xénon

La Figure 5-9 présente l'évolution des profils de concentration obtenus sur des échantillons du lot Pb irradié par des ions argon de 800 keV à la fluence de 3,5x10^{16} Ar.cm^{-2}.

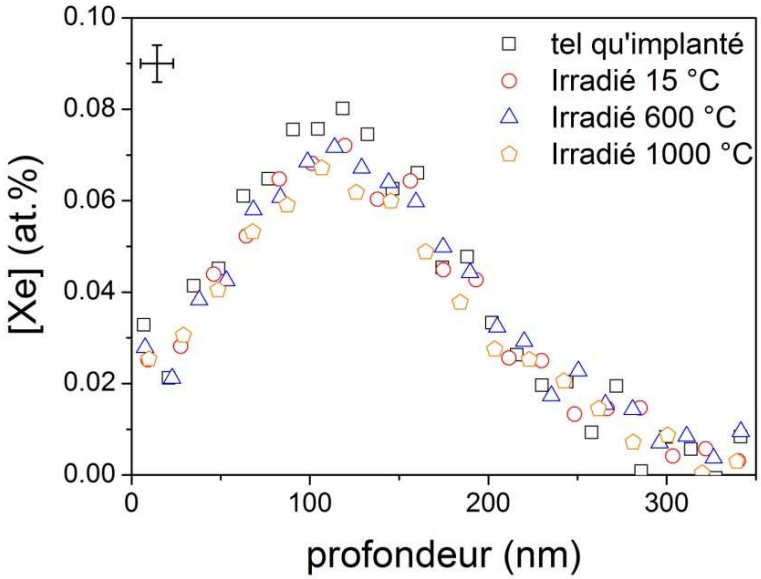


Figure 5-9: Evolution des profils de concentration d'échantillons du lot Pb irradiés avec des ions argon de 800 keV à la fluence de 3,5x10^{16} Ar.cm^{-2}

Sur cette figure, nous n'observons pas de modifications significatives des profils de concentration (élargissement, diminution d'aire ou déplacement) quelle que soit la température d'irradiation. Cela montre que les dégâts balistiques n'entraînent pas de mobilité significative du xénon dans nos conditions expérimentales.

III.2. Evolution de la microstructure

Le désordre des réseaux atomiques a été étudié par spectroscopie Raman. Afin de caractériser la microstructure des échantillons irradiés et de caractériser d'éventuelles bulles de xénon et/ou d'argon, ainsi que les dislocations, nous avons réalisé des analyses MET.

Etude par spectroscopie Raman

La Figure 5-10 présente les spectres obtenus par spectroscopie Raman pour des échantillons Gb irradiés à 600°C et à 1000 °C. Pour comparaison, les spectres obtenus sur un échantillon Gb non implanté et un échantillon tel qu'implanté sont également présentés.

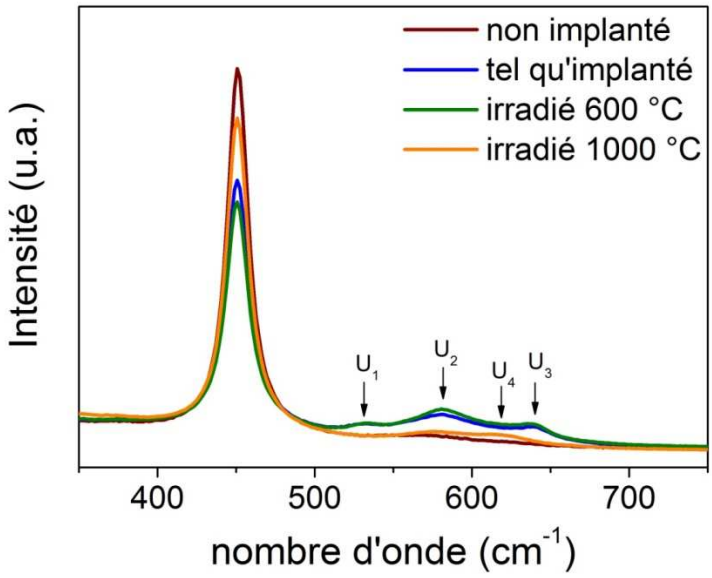


Figure 5-10 : Spectres Raman obtenus sur des échantillons Gb irradiés avec des ions argon de 800 keV

L'irradiation avec les ions Ar entraîne majoritairement des chocs balistiques créant ainsi des défauts de même nature que l'implantation. Ceci est confirmé par la comparaison entre les spectres obtenus sur les échantillons tel qu'implanté et irradié à 600°C présentant une légère diminution de l'intensité de la bande T_{2g} (à 445 cm^{-1}) et une légère augmentation de la bande U_2 à 575 cm^{-1}. Cela nous montre également que la température de 600°C est insuffisante pour guérir les défauts d'implantation et d'irradiation.

Au cours des irradiations à 1000°C, on observe, d'une part, une augmentation de la bande T_{2g} (caractéristique d'une restructuration de l'échantillon) et, d'autre part, une diminution très importante de l'intensité émise par le massif de défauts. Le fait que les bandes U_1, U_2 et U_3 aient disparu semble indiquer que les défauts d'implantation et d'irradiation sont guéris. Ce résultat est cohérent avec le fait que, à cette température, l'ensemble des défauts ponctuels sont mobiles dans UO_2.

Etude par MET

La Figure 5-11 présente un cliché MET obtenu sur un échantillon Pb irradié à 1000°C avec des ions argon de 800 keV à la fluence de $3{,}5x10^{16}$ $Ar.cm^{-2}$. Afin de faciliter la compréhension de ce cliché, les profils de concentration en xénon et argon ainsi que les profils de défauts calculés par SRIM ont été ajustés à l'image

MET. Le profil de concentration en xénon ainsi que le profil d'endommagement a été multiplié par 10 pour des raisons de lisibilité.

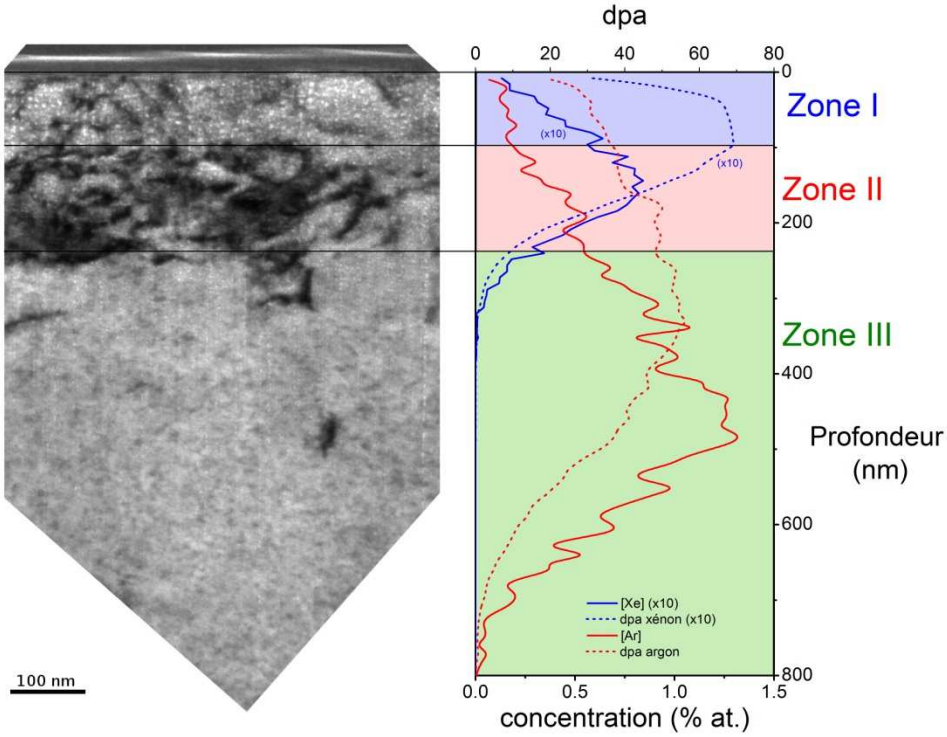


Figure 5-11 : Cliché MET sous focalisé obtenu sur un échantillon Pb irradié à 1000°C avec des ions argon de 800 keV. Les profils de concentration en xénon et argon ainsi que les profils de défauts calculés par SRIM ont été ajustés à l'image MET

Pour mieux visualiser la répartition des bulles de xénon dans les zones I et II, des analyses en STEM ont été réalisées et un cliché STEM est présenté sur la Figure 5-12.

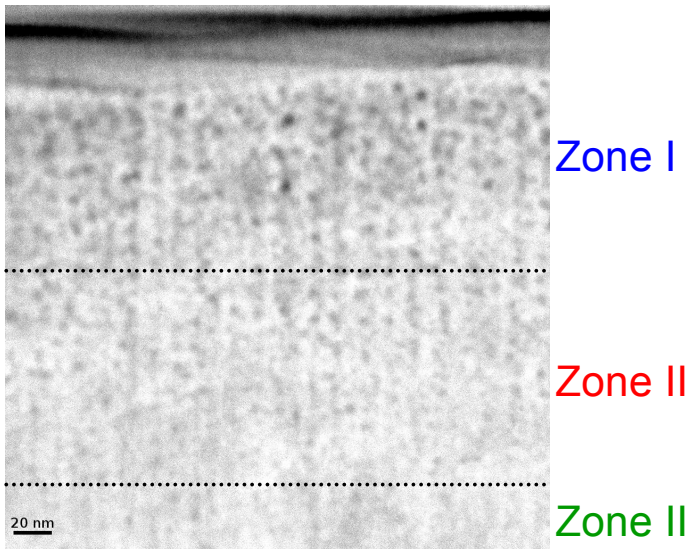


Figure 5-12 : Cliché STEM de l' échantillon Pb irradié avec des ions argon à la fluence de 3,5x10^{15} Ar.cm^{-2} à 1000 °C

Sur la Figure 5-11, on note trois zones distinctes et la Figure 5-12 permet de caractériser plus en détails les populations de bulles présentes dans chacune de ces zones :

- La zone I (environ 100 premiers nanomètres) contient majoritairement des bulles assez volumineuses, d'environ 5-7 nm de diamètre, ainsi que quelques dislocations. Ces bulles sont réparties de manière homogène dans toute la zone.
- La zone II (entre 100 et 250 nm) contient de nombreuses dislocations. La taille des bulles observées décroît avec la profondeur jusqu'à atteindre un diamètre d'environ 2 nm à la frontière de la zone II et de la zone III.
- La zone III (au-delà de 250 nm) comporte de nombreuses bulles alignées sur une profondeur de 600 nm. Leur diamètre reste égal à environ 2 nm.

Tout d'abord, les bulles observées dans la zone III jusqu'à une profondeur de 600 nm ne peuvent pas être attribuées au xénon (limité aux 300 premiers nanomètres). Elles sont donc formées à partir des ions argon. De plus, les bulles sont de petite taille, malgré une forte concentration en argon.
Les bulles volumineuses, dans la zone I et dans la zone II, peuvent être attribuées à des bulles de xénon seules ou à des bulles de xénon et d'argon. Comme la migration à 1000°C est limitée et qu'une forte concentration de lacunes est créée lors de l'irradiation, nous pouvons supposer que leur croissance est donc induite par la capture de lacunes.

En résumé, nous avons donc observé que les chocs balistiques ne permettent pas au xénon de migrer. Des bulles de xénon ont été identifiées dans la zone d'implantation. Nous avons aussi montré à l'aide des analyses Raman, la forte influence de la température d'irradiation, qui permet une restructuration complète du réseau cristallin à 1000°C.
Nous allons maintenant étudier les effets des excitations électroniques.

IV. Effet de l'excitation électronique

Les deux campagnes d'irradiation se caractérisent par des flux d'irradiation très différents qui sont illustrés sur la Figure 5-13 :

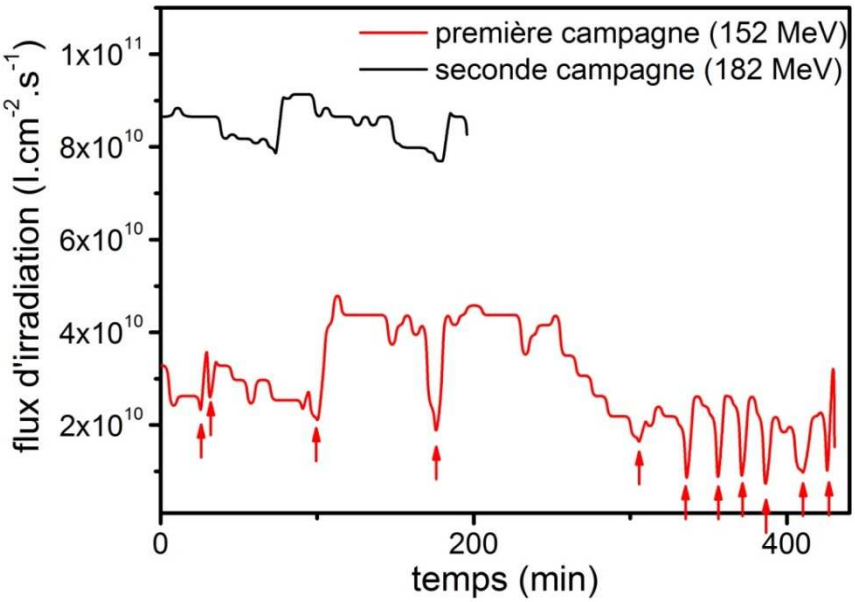


Figure 5-13: Variation de l'intensité du faisceau mesurée en fonction du temps pour deux séries d'analyses. Les flèches indiquent les changements de feuille.

Les flux, lors de la première campagne, ont beaucoup fluctué (entre 10^{10} et $5x10^{10}$ I.cm^{-2}.s^{-1}). De nombreux changements de feuilles de carbone de l'éplucheur d'ions ont été nécessaires. De ce fait, les temps d'irradiation pour atteindre la fluence visée ont été beaucoup plus longs que prévus (environ 16 h). On remarquera que lors de la seconde série d'irradiation, de faibles variations de flux ont eu lieu, sans nécessiter de changement de feuille. C'est pour cela que nous présenterons la première série d'analyses comme des mesures préliminaires. Au cours de la seconde série d'irradiation, nous avons cherché à déterminer l'évolution des profils de concentration en fonction de la température d'irradiation afin d'étudier la mobilité du xénon sous irradiation.

IV.1. Mesures préliminaires : irradiation avec des ions iode de 152 MeV ($\left(\frac{dE}{dx}\right|_e = 27\ keV.nm^{-1}$)

De la même manière que pour les irradiations d'argon, différentes caractérisations ont été effectuées. Tout d'abord, les profils de xénon ont été déterminés par SIMS puis la microstructure a été caractérisée par PAS et par spectroscopie Raman.

IV.1.a. Evolution des profils de concentration de xénon en fonction de la température d'irradiation

La Figure 5-14 présente les profils de concentration de xénon obtenus sur des échantillons du lot Gh (Figure 5-14-a) et Pb (Figure 5-14-b) irradiés avec des ions iode de 152 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2}.

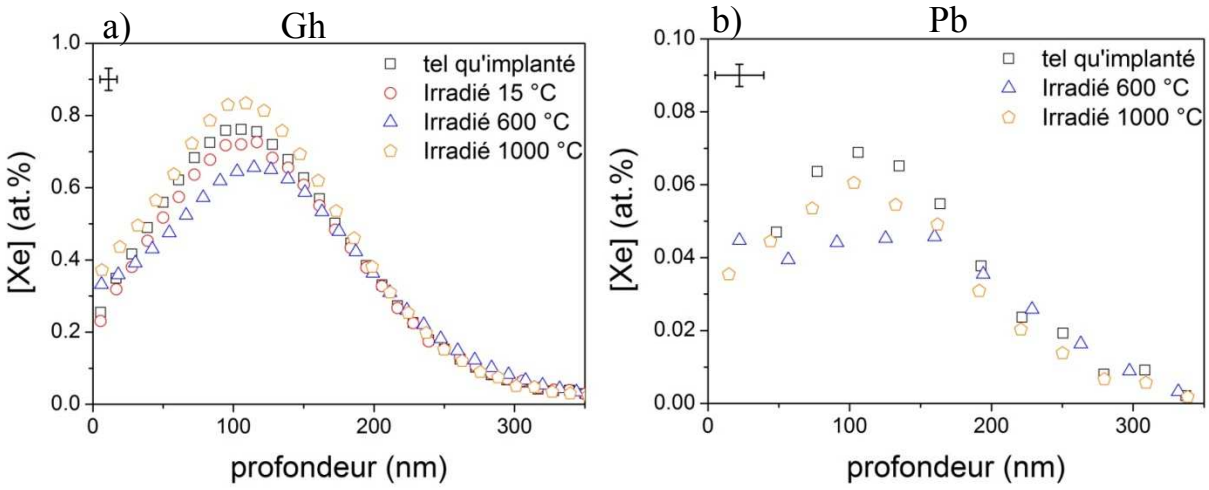


Figure 5-14: Evolution des profils de xénon sur des échantillons irradiés avec de l'iode de 152 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} (a) lot Gh , (b) lot Pb

Aucune modification significative des profils de concentration en xénon obtenus sur les échantillons Gh (Figure 5-14-a) n'est observée lors des irradiations à 1000 °C ou à 15 °C. Un faible relâchement (inférieur à 5%) se produit à 600 °C mais qui se situe dans les barres d'erreurs.
Pour les échantillons Pb (Figure 5-14-b), le profil n'évolue pas de manière significative au cours de l'irradiation à 1000 °C. Pour l'irradiation à 600 °C, on remarque un aplatissement du profil (et donc une diminution de l'aire) jusqu'à la profondeur de ~150 nm.
Pour les deux lots d'échantillons, nous observons donc une évolution plus marquée des profils lors des irradiations à 600 °C ce qui, à première vue, n'est pas logique par rapport aux profils des échantillons irradiés à 1000°C, pour lesquels nous attendions une migration plus importante. Pour les raisons exposées précédemment, nous n'exploiterons pas davantage ces expériences en ce qui concerne les profils de xénon

IV.1.b. Evolution de la microstructure de UO_2 en fonction de la température d'irradiation

Afin d'étudier l'impact des irradiations sur la microstructure de UO_2, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie Raman et par PAS des échantillons irradiés.

Etude par spectroscopie Raman

La Figure 5-15 présente les spectres obtenus en Raman pour les échantillons Gh (Figure 5-15-a) et Pb (Figure 5-15-b). Nous rappellerons que chaque analyse Raman est réalisée au milieu d'un grain. Nous considérerons donc que la taille des grains n'a pas d'influence sur les résultats exposés ci-dessous.

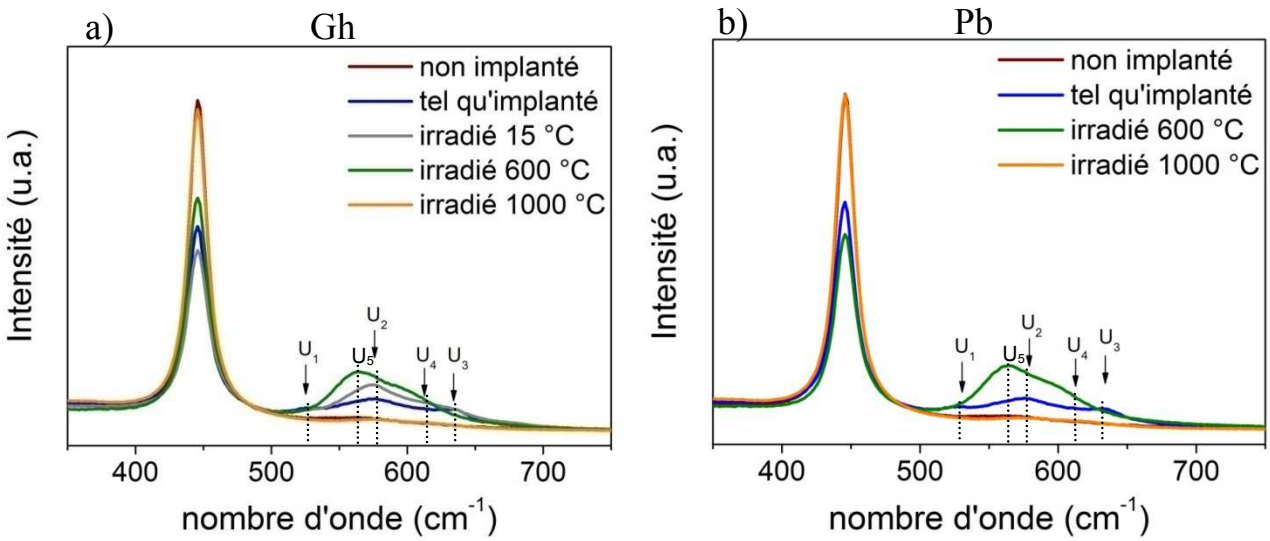


Figure 5-15: Spectres Raman obtenus suite à des irradiations avec des ions iodes de 152MeV sur des échantillons (a) Gh, (b) Pb

Seul un échantillon Gh a été irradié à 15 °C. On observe, pour cet échantillon, une augmentation marquée de la bande U_2 suite à l'irradiation et une nette diminution de la bande T_{2g} à 445 cm^{-1}. Comme nous l'avons vu précédemment, ces évolutions caractérisent une augmentation des défauts dans UO_2 sans changer fondamentalement leurs natures.

Pour les irradiations à 600 °C, nous remarquons l'apparition d'une nouvelle bande à 565 cm^{-1} (entre les bandes U_1 et U_2), appelée U_5, et une intensité de la bande T_{2g} comparable à celle de l'échantillon tel qu'implanté.

Enfin, lors des irradiations à 1000 °C, une restructuration totale du réseau cristallin se produit puisque le spectre devient parfaitement superposable au spectre acquis sur un échantillon non irradié. Ces résultats montrent donc que lors des irradiations à 1000 °C, les défauts d'implantation et d'irradiation sont guéris.

Etude par PAS

Afin d'obtenir des informations sur les défauts de type lacunaire dans les échantillons, des analyses complémentaires par PAS ont été réalisées. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-16.

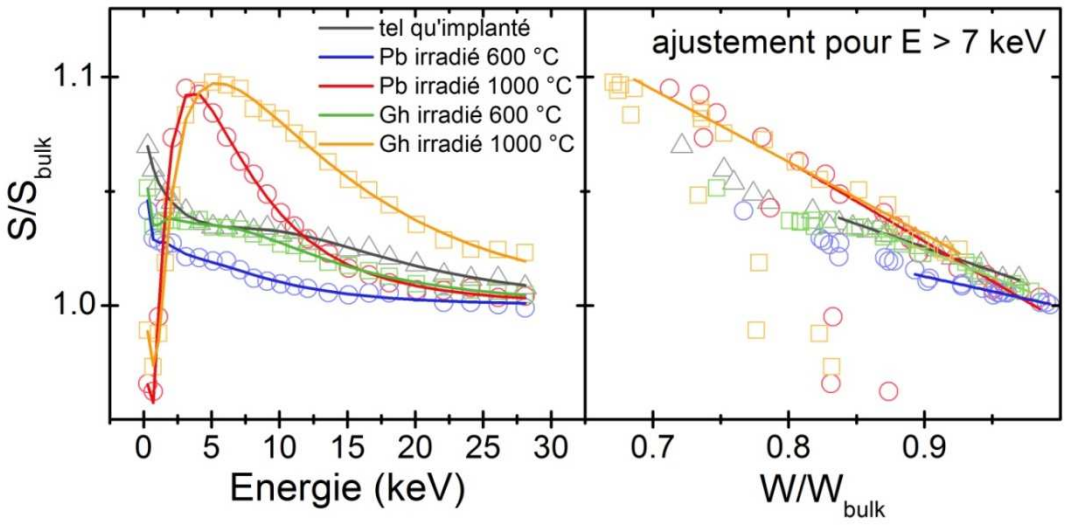


Figure 5-16 : Spectres PAS montrant l'évolution des paramètres $S/S_{bulk}(E)$ et S/S_{bulk} (W/W_{bulk}) pour les échantillons Pb et Gh irradiés avec des ions iode de 152 MeV à 600 °C et à 1000°C

Comme dans les chapitres précédents, les ajustements des spectres ont été réalisés à l'aide de VEPFIT. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-4.

échantillon	Défauts				Bulk			R ± 0, 02
	X_d (nm)	FWHM (nm)	S^*_d ± 0,001	W^*_d ± 0,0001	S_{bulk} ± 0,0004	W_{bulk} ± 0,0001	L_{bulk} (nm)	
Tel qu'implanté (Gh)	86±17	97±10	0,5335	0,0364	0,5035	0,0474	188±33	0,27
Pb 600 °C	18±230	31±441	0,5317	0,0391	0,5140	0,0448	116±1612	0,13
Pb 1000 °C	10±1	15±1	0,6207	0,0190	0,5572	0,0406	92±4	0,34
Gh 600 °C	31±7	54±14	0,5438	0,0335	0,5121	0,0450	185±37	0,24
Gh 1000 °C	32±2	27±2	0,6494	0,0168	0,5477	0,0421	284±11	0,34

Tableau 5-4 : Paramètres d'ajustements donnés par le logiciel VEPFIT pour les données PAS obtenues sur les échantillons à Ph et Gb irradiés avec des ions iode de 152 MeV à 600 °C et 1000 °C

L'observation de la Figure 5-16 et du Tableau 5-4 souligne de grandes différences entre les spectres des échantillons irradiés à 600°C et 1000°C.

Le spectre PAS de l'échantillon Gh irradié à 600°C est similaire à celui de l'échantillon tel qu'implanté et leur pente S en fonction de W (correspondant à R dans le tableau) est assez proche. Cela indique que l'irradiation à 600°C n'a pas provoqué de changement de nature de défauts, ni d'augmentation de défauts lacunaires, ce qui est cohérent avec la non évolution du profil de xénon correspondant.
En ce qui concerne l'échantillon Pb irradié à 600°C, on observe une intensité de S/S_{bulk} plus faible que le spectre de l'échantillon tel qu'implanté et leur pente est différente. Cela indique donc une modification importante de la matrice sous l'effet de l'irradiation.

On pourra également noter, dans le Tableau 5-4, que la valeur du paramètre S_{bulk} des échantillons irradiés à 600 et 1000 °C est très supérieure à celle obtenue sur les échantillons tels qu'implantés. Ces valeurs montrent

que des modifications du cœur de l'échantillon (profondeurs supérieur à ~ 800 nm) se sont produites lors des irradiations. En particulier, elles sont très importantes à 1000 °C puisque la valeur de S_{bulk} atteint 0,55 et 0,56 après irradiation à 1000°C. Ces valeurs sont bien supérieures à 0,531, qui est la valeur caractéristique des lacunes d'uranium [BARTHE 2007]. Il y a donc formation de beaucoup de lacunes, ou d'amas de lacunes dans le cœur de l'échantillon.

Les spectres des échantillons Pb et Gh irradiés à 1000°C montrent une augmentation très significative du paramètre S/S_{bulk} qui atteint son maximum pour les énergies des positrons incident de 5 keV pour l'échantillon Pb et de 7 keV pour l'échantillon Gh. Cette augmentation est attribuée à la formation de bulles de xénon en accord avec les résultats PAS du chapitre IV. Cette augmentation est limitée à la surface de l'échantillon (dans les 80 premiers nanomètres) et peut traduire un fort piégeage du xénon expliquant la non modification des profils de xénon correspondant.

Ces résultats nous montrent donc que l'irradiation induit des effets notables tout particulièrement à 1000 °C, où les modifications sont très marquées sur toute la profondeur analysée en PAS (supérieure à 1 µm). De plus, la mobilité du xénon a été observée dans certain cas, mais n'a pas pu faire l'objet d'une étude quantitative à cause des grandes variations du flux d'irradiation au cours des expériences. Ces résultats montrent la faisabilité et la complémentarité de ces analyses pour l'étude de l'évolution de la microstructure de UO_2 sous irradiation, ainsi que sur l'étude de la mobilité du xénon dans UO_2.

Dans la deuxième campagne d'irradiation, les feuilles de carbone de l'éplucheur d'ions étaient de meilleure qualité, ce qui a permis le maintien d'un flux quasiment constant durant les irradiations. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

IV.2. Irradiation avec ions iode de 182 MeV ($\left(\frac{dE}{dx}\right|_e = 30\ keV.nm^{-1}$)

Comme dans la partie précédente, nous présenterons tout d'abord l'évolution des profils suite à l'irradiation avec de l'iode de 182 MeV. Dans un second temps nous présenterons les analyses microstructurales réalisées par spectroscopie Raman et par MET.

IV.2.a. Evolution des profils de concentration en fonction de la température d'irradiation

La Figure 5-17 présente l'évolution des profils de concentration obtenus sur les échantillons implantés à faible fluence (Gb et Pb) et irradiés avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de $1x10^{15}$ $I.cm^{-2}$.

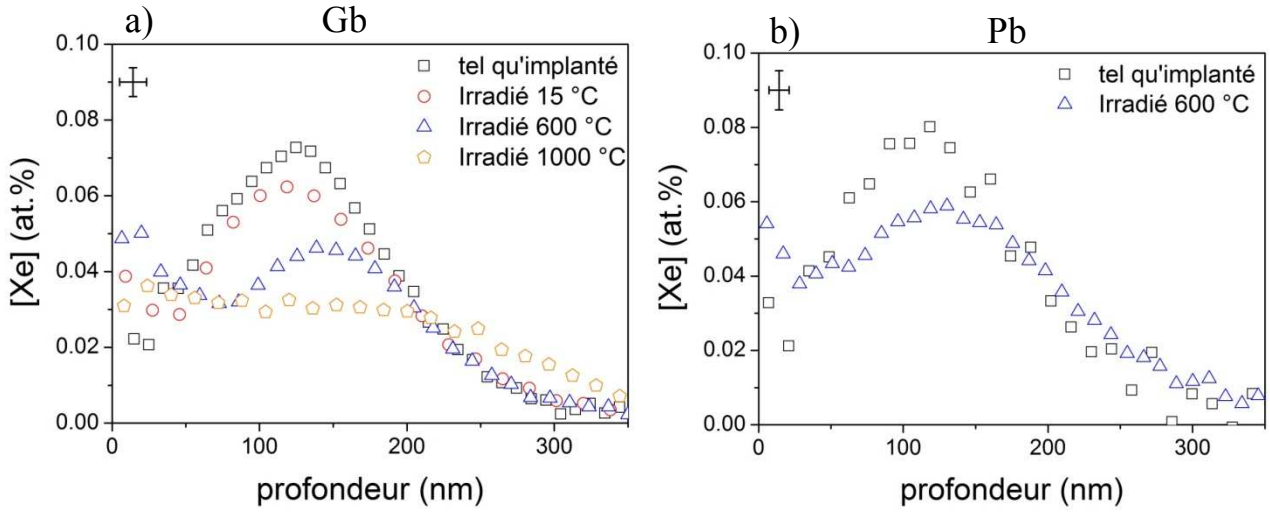


Figure 5-17: Evolution des profils de xénon des échantillons irradiés avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} (a) pour le lot Gb (b) pour le lot Pb

Pour le profil obtenu lors de l'irradiation à 15 °C, on observe une légère augmentation de la concentration en surface jusqu'à ~ 50 nm puis un profil légèrement inférieur au profil tel qu'implanté jusqu'à environ 200 nm. Pour les échantillons irradiés à 600 °C, nous observons des profils similaires quelle que soit la taille de grains des échantillons : on note deux maxima de concentration, le premier en surface et le second vers 150 nm. Pour le profil correspondant à l'échantillon irradié à 1000 °C, nous observons :

- Une augmentation de la concentration à la surface ;
- Un profil très aplati jusqu'à la profondeur de 350 nm.

L'aplatissement du profil nous montre que le xénon a diffusé dans le matériau et l'augmentation de concentration à la surface nous indique que la transparence de la surface (indiquant la capacité qu'a le xénon de s'échapper par la surface) est faible.

La Figure 5-18 présente l'évolution des profils de concentration obtenus sur les échantillons implantés à forte fluence (Ph) et irradiés avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 1x10^{15} I.cm^{-2}

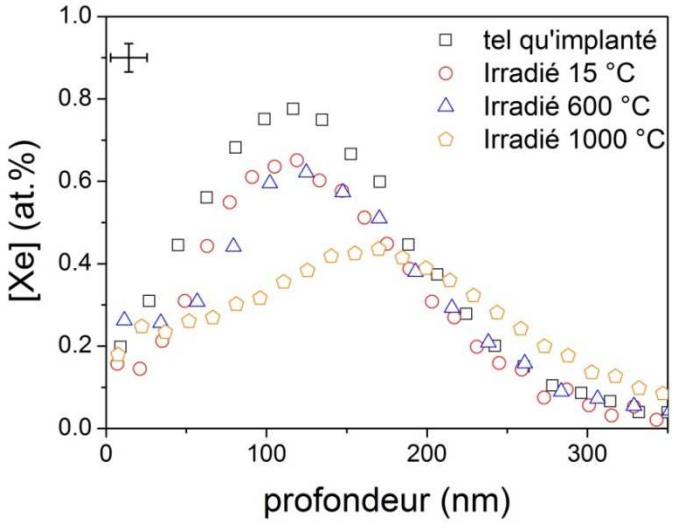


Figure 5-18: Evolution des profils de xénon des échantillons du lot Ph irradiés avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2}

Cette figure montre une modification importante du profil irradié à 1000 °C qui se traduit par un décalage du maximum d'environ 40 nm vers le cœur de l'échantillon et par un élargissement. A 600 °C et à 15 °C, on observe un profil plat sur les premiers nanomètres (sur 25 nm pour l'irradiation à 15 °C et sur 50 nm pour l'irradiation à 600 °C).

Afin de mieux comprendre l'évolution des profils, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie Raman de chaque lot d'échantillons pour les 3 températures d'irradiation et des analyses MET pour les échantillons Ph dans les 3 conditions d'irradiation.

IV.2.b. Evolution de la microstructure en fonction de la température d'irradiation

i. Analyse des défautspar spectroscopie Raman

La Figure 5-19 présente une comparaison des spectres Raman obtenus sur des échantillons Ph (Figure 5-19-a) et Gb (Figure 5-19-b) tels qu'implanté et irradiés à 15 °C, 600 °C et 1000 °C. En préambule, comme dans le cas précédent, nous rappellerons que les analyses sont effectuées au milieu d'un grain et donc que la taille des grains n'a pas d'influence sur les résultats. Toutes les modifications des spectres seront donc attribuées à un effet de la fluence d'implantation.

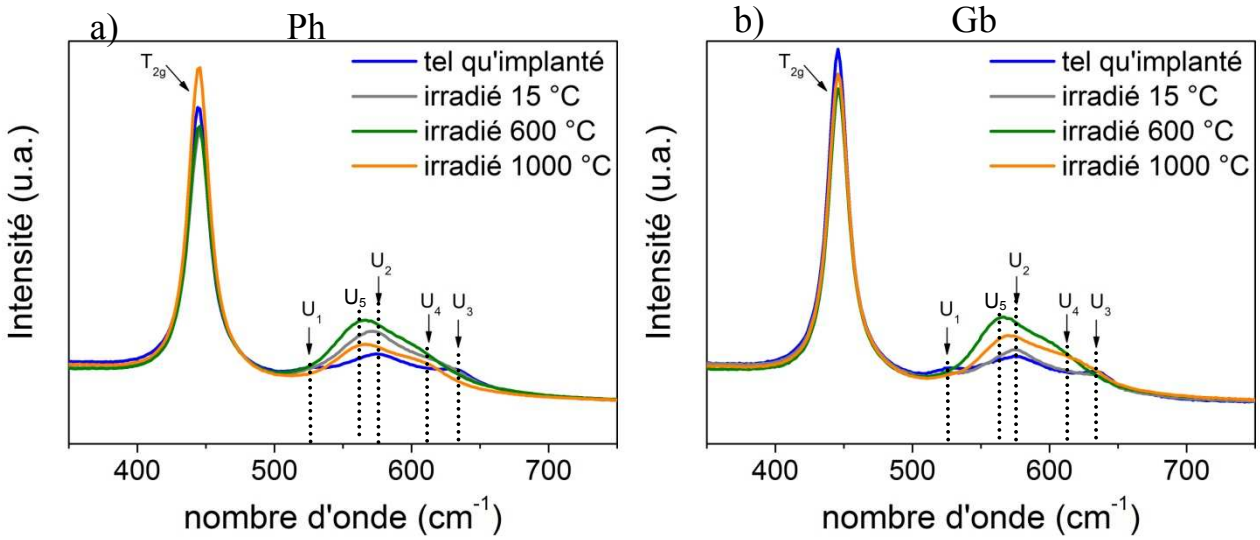


Figure 5-19: Evolution des spectres Raman en fonction de la température d'irradiation avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} (a) pour le lot Ph, (b) pour le lot Gb

Pour les échantillons irradiés à 15 °C, on observe une augmentation des bandes U_2 et U_4 pour l'échantillon Ph et aucune modification des spectres pour l'échantillon Gb. Les échantillons irradiés à 600°C présentent tous les deux une nouvelle contribution entre les bandes U_1 et U_2. Enfin pour les irradiations à 1000 °C, la présence des mêmes raies de défauts que pour les échantillons irradiés à 600 °C mais avec des intensités plus faibles est révélée. Ceci montre donc que les défauts sondés suite à l'irradiation à 1000 °C et à 600 °C sont similaires mais que l'augmentation de la température permet une guérison d'une partie des défauts créés.

Par rapport aux échantillons irradiés à 152 MeV et analysés par Raman, on observe des spectres similaires pour les échantillons irradiés à 600°C. Pour les irradiations à 1000°C, on observe une nette différence entre les

spectres correspondant aux irradiations à 152 MeV et à 182 MeV. En effet, l'ensemble du massif des défauts (U_1 à U_4) est encore présent alors que pour les irradiations à 152 MeV, ces massifs ont disparu. Cela indique donc que le flux joue un rôle important sur la création de défauts.

ii. Observation des évolutions microstructurales par MET

Afin d'observer directement les modifications de la microstructure, nous avons réalisé des analyses MET sur les échantillons Ph irradiés à chaque température.

ii.a. Irradiation à 1000°C

La Figure 5-20 présente des clichés MET obtenus sur l'échantillon Ph irradié à 1000 °C en mode sous focalisé (en a) et en mode STEM à l'aide du détecteur HAADF (en b).

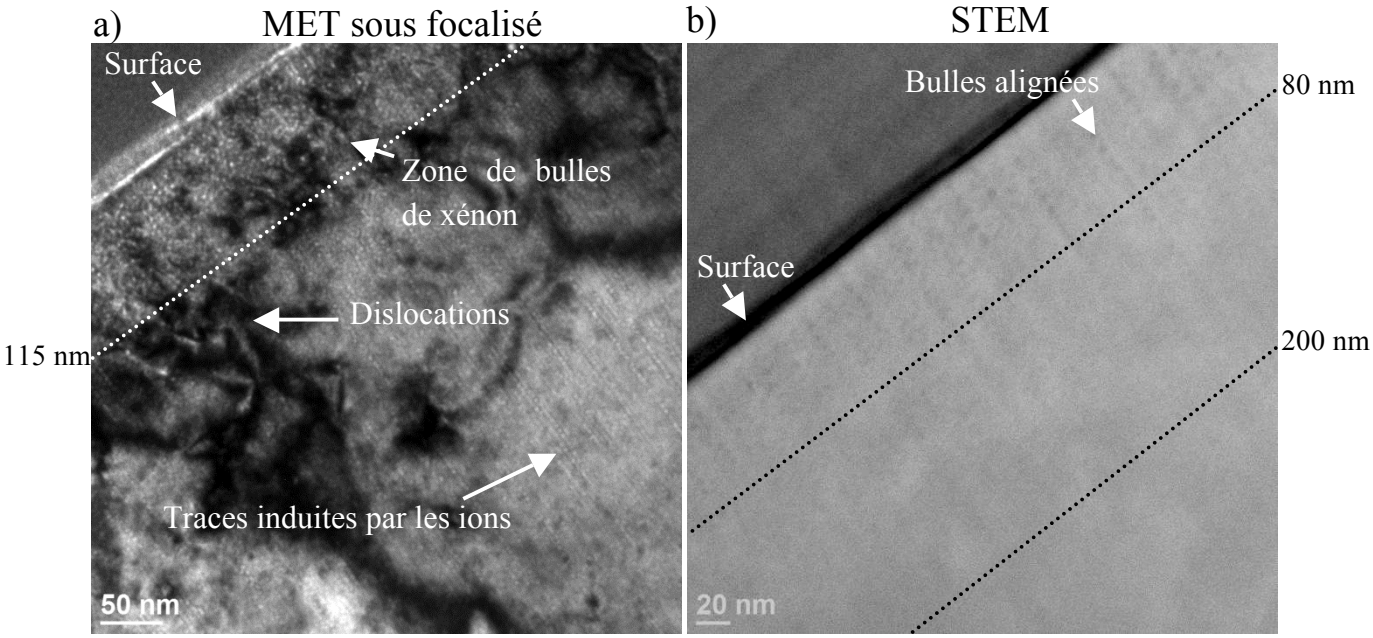


Figure 5-20: Clichés MET obtenus sur un échantillon Ph irradié avec des ions iode de 182 MeV à 1000°C (a) en mode sous-focalisé, (b) en analyse STEM à l'aide d'un détecteur HAADF

Le cliché sous focalisé (Figure 5-20-a) montre, au-delà de 115 nm, des traces alignées, qui ne sont pas des bulles car d'une part, elles ne sont pas observées en STEM et d'autre part, au-delà de 300 nm il n'y a plus de xénon. Elles peuvent être attribuées au passage des ions iode. D'autres clichés pris en profondeur (non présentés ici) montrent que les traces subsistent jusqu'à une profondeur d'au moins 2 µm. De plus, on note la présence de nombreuses dislocations.
En surface, les bulles sont clairement identifiées sur le cliché STEM (Figure 5-20-b). Cependant, au-delà d'environ 80 nm, elles deviennent de moins en moins visibles jusqu'à une profondeur d'environ 200 nm, profondeur à partir de laquelle elles ne sont plus observables. Les profondeurs contenant des bulles correspondent à la zone d'implantation du xénon.

ii.b. Irradiation à 600°C

Pour les échantillons irradiés à 600°C, nous présentons tout d'abord sur la Figure 5-21 un cliché STEM de la lame mince à faible grossissement.

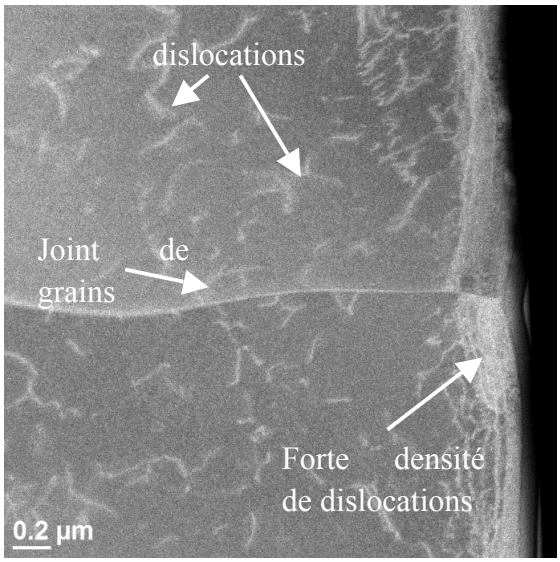


Figure 5-21: Cliché STEM réalisé à l'aide du détecteur HAADF a faible grossissement

Sur ce cliché, nous observons tout d'abord la présence d'un joint de grain. Dans le cœur de l'échantillon, des dislocations sont visibles sur toute la profondeur. En surface, nous remarquons une zone fortement perturbée avec une grande densité de dislocations.

Le cliché présenté sur la Figure 5-22-a a été obtenu sur un échantillon Ph irradié à 600°C. Il montre l'existence de 3 zones distinctes que nous avons appelées zones α, β et γ. Nous avons cherché à étudier l'orientation cristalline dans les deux zones α et β. Pour cela, nous avons réalisé des clichés de diffraction en haute résolution et mis en évidence une zone de transition entre ces zones α et β. (Figure 5-22-b-c). Les clichés issus des cadres rouge et orange correspondent respectivement aux zones α et β seules. Le cadre bleu correspond à la zone de transition. On observe une orientation différente entre la zone α et la zone β, ainsi que la superposition des deux orientations cristallines dans la zone de transition.

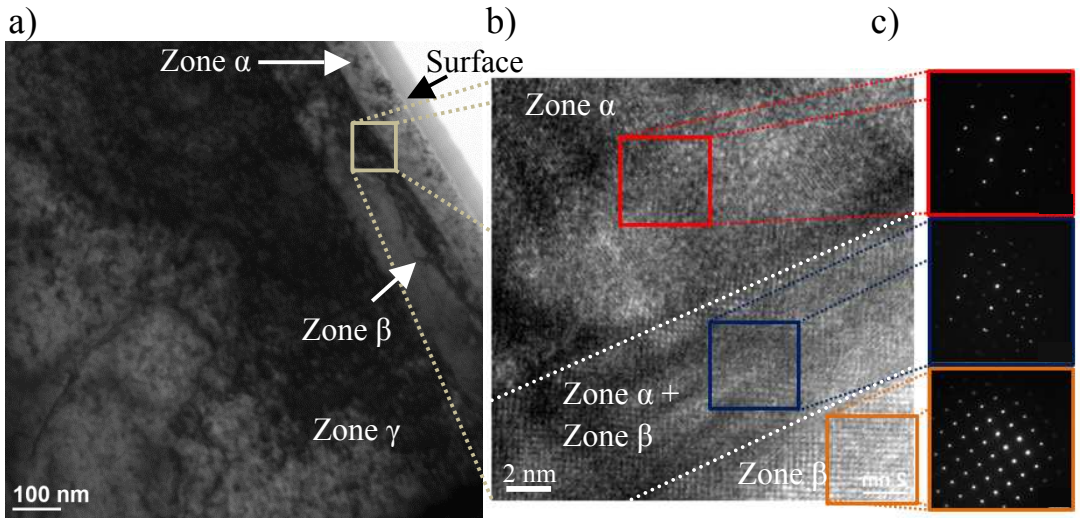


Figure 5-22: (a) Cliché MET de l'échantillon Ph irradié par des ions iodes de 182 MeV. (b) Agrandissement haute résolution de la zone encadrée sur le cliché (a) et (c) clichés de diffraction obtenus dans différentes zones définies sur le cliché (b)

Par ailleurs, d'autres clichés (non présentés ici) indiquent qu'aucune modification de l'orientation cristalline ne se produit entre les zones β et γ. Nous pouvons donc en conclure que des modifications de l'orientation cristalline sont induites par l'irradiation jusqu'aux profondeurs de 80 nm. Il faut noter que la transition entre les zones α et β ne se produit pas à une profondeur constante sur tous les échantillons, et varie entre 60 et 110 nm.

Nous avons analysé plus finement cette zone, et les clichés STEM et MET de la Figure 5-23 présentent les résultats obtenus sur le même échantillon avec un fort grossissement

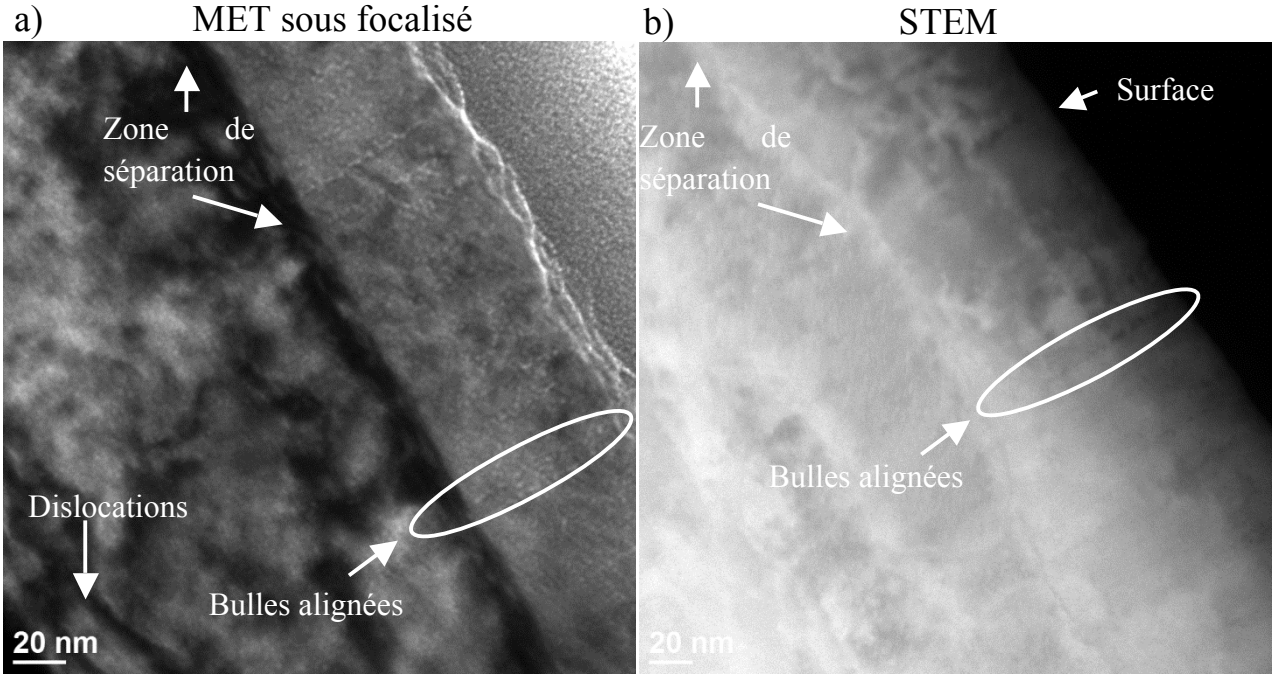


Figure 5-23: Clichés MET obtenus sur l'échantillon Ph irradié avec des ions iode de 182 MeV à 600°C observé en (a) MET sous focalisé (b) STEM avec un détecteur HAADF

Une zone de séparation très bien définie à environ 80 nm de la surface est indiquée sur le cliché sous focalisé. Dans les 80 premiers nm, des bulles semblent alignées selon la direction du faisceau incident (perpendiculaire à la surface). Cette zone ne contient pas de dislocations. Au-delà de cette frontière, nous observons une zone de dislocations mais dépourvue de bulles.
Sur le cliché STEM, la séparation entre les deux zones apparaît aussi clairement entre 100 et 120 nm. Elle n'est cependant pas parfaitement parallèle à la surface de l'échantillon (contrairement au cliché MET sous focalisé). Ce cliché confirme que dans la première zone les bulles sont alignées (cf. Figure 5-23-b) et que leur taille diminue en fonction de la profondeur.

ii.c. Irradiation à 15 °C

La Figure 5-24 présente deux clichés MET obtenus sur l'échantillon Ph irradié à 15 °C.

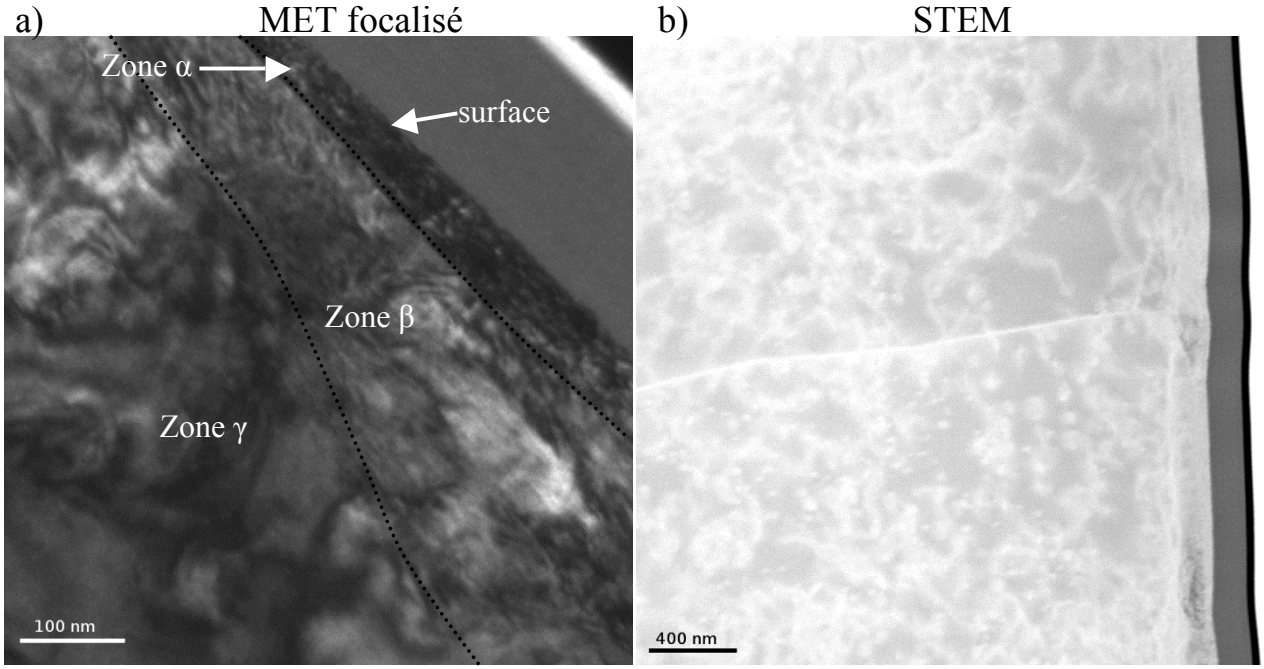


Figure 5-24 : Clichés MET obtenus sur l'échantillon Ph irradié avec des ions iode de 182 MeV à 15 °C observé en (a) MET focalisé (b) STEM avec un détecteur HAADF

Sur ces clichés MET, nous considérons la formation de trois zones distinctes que nous nommerons α, β et γ, par analogie avec les irradiations à 600 °C. La zone α se trouve à la surface et a une épaisseur d'environ 50 nm. La zone β se trouve entre 50 et environ 200 nm, et la zone γ se trouve au-delà. Sur le cliché STEM (Figure 5-24-b), un réseau dense de dislocations recouvrant l'intégralité de la surface s'est formé. On remarquera qu'il y a beaucoup plus de dislocations que dans l'échantillon irradié à 600 °C indiquant ainsi la guérison continue d'une partie des défauts induits par l'irradiation à 600 °C. Nous notons également la présence d'une zone très déstructurée dans les 200 premiers nanomètres attribuée aux zones α et β.
Comme pour les échantillons précédents, nous avons cherché à mettre en évidence la présence de bulles en sur et sous focalisant le faisceau. Cependant, les clichés (non présentés ici) montrent qu'il n'y a pas de bulles quelle que soit la zone considérée.

En conclusion, les analyses MET ont permis de mettre en évidence des modifications microstructurales fortement dépendantes de la température d'irradiation :

- la formation de trois zones distinctes a été observée pour les irradiations à 15 et 600 °C.
- Une modification de l'orientation cristalline entre les zones α et β a été mise en évidence pour l'irradiation à 600 °C.
- La présence de bulles a été révélée sur les échantillons irradiés à 1000 °C et à 600 °C avec une diminution du rayon des bulles en fonction de la profondeur.

IV.2.c. Modélisation de l'évolution des profils de xénon après irradiation à 1000 °C

Comme expliqué dans le chapitre IV, les processus de migration d'un élément dans une matrice peuvent être modélisés par l'équation 5-1 rappelée ci-dessous:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + < v > \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} - k \times c(x,t) \qquad \textbf{5-1}$$

L'équation 5-1 tient compte de trois phénomènes :

- La diffusion qui conduit à un élargissement des profils ;
- Le transport traduisant une migration de l'ensemble du xénon dans une direction privilégiée ;
- Le relâchement (induit par la présence de court-circuits de diffusion).

Afin de quantifier les grandeurs associées aux processus mis en jeu, l'évolution des profils de concentration sera simulée. Contrairement au chapitre IV, la mobilité du xénon a été observée dans certains cas, et a conduit à une augmentation significative de la concentration à la surface de l'échantillon (voir Figure 5-17-a et b, pour 600°C par exemple). La méthodologie du chapitre IV ne peut donc plus être utilisée et le rôle de la surface doit être pris en compte. Pour cela, trois types de conditions aux limites peuvent être utilisés dans nos simulations :

- La condition de Dirichlet imposant une concentration de xénon constante pour tous temps à la surface (i.e. $C(x = 0, t) = C^{te}$) ;
- La condition de Neumann imposant une condition sur le flux de xénon hors de l'échantillon (i.e. $\left.\frac{dC}{dx}\right|_{surface} = C^{te}$) ;
- La condition de type mixte imposant un flux proportionnel à la concentration de xénon en surface (i.e $\left.\frac{dC}{dx}\right|_{surface} = H(c(0,t) - c^{te})$), où H est la transparence de surface.

Pour les échantillons irradiés à 600 et à 1000 °C (Figure 5-17 et Figure 5-18), l'augmentation de concentration de xénon en surface implique une accumulation du xénon en surface pouvant être modélisée par la condition de Neumann avec un flux nul :

$$\left.\frac{dC}{dx}\right|_{surface} = 0 \qquad \textbf{5-2}$$

Afin de trouver le sens physique de cette hypothèse et d'expliquer l'origine de cette accumulation surfacique, il aurait été nécessaire de réaliser des analyses de l'extrême surface de l'échantillon (XPS, par exemple), mais

cela n'a pas été possible dans cette thèse faute de temps. Par défaut, nous considèrerons donc comme hypothèse la condition de Neumann de l'équation 5-2.
Au final, les conditions de la simulation sont :

- Condition initiale : le profil est gaussien
- Conditions aux limites : - $C(x \rightarrow \infty, t) = 0$
  - $\left.\frac{dC}{dx}\right|_{surface} = 0$

En pratique, et contrairement au chapitre IV dans lequel l'influence de la surface a pu être négligée, l'évolution des profils de concentration doit être simulée numériquement. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des différences finies en nous plaçant dans un espace unidimensionnel (la profondeur) discrétisé avec des pas Δx de 1,5 nm. Pour simplifier au maximum la réalisation du programme, nous avons choisi d'utiliser une résolution explicite du problème (calcul itératif en considérant la condition initiale). Dans cette simulation, nous ne prenons pas en compte l'influence des joints de grains. Nous avons donc implémenté l'équation 5-1 dans un programme développé en C++ au cours de cette thèse à l'aide des librairies graphiques et mathématiques ROOT [BRUN 1996] développées par le CERN.
Au début du programme, un ajustement du profil tel qu'implanté est réalisé à l'aide d'une gaussienne. Les valeurs des paramètres de l'équation 5-1 (D, <v> et k) sont alors choisies par l'utilisateur. Ceci permet le calcul du pas de temps en utilisant le critère de convergence suivant :

$$\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2D} \qquad \textit{5-3}$$

L'évolution du profil au cours du temps est ensuite calculée par itérations successives de Δt et permet l'obtention du profil simulé final P_f. Pour finir, le programme superpose P_f et le profil expérimental final. L'opération est recommencée jusqu'à l'obtention d'un jeu de paramètres permettant un bon accord visuel entre les deux profils.
La méthodologie est résumée sur la Figure 5-25.

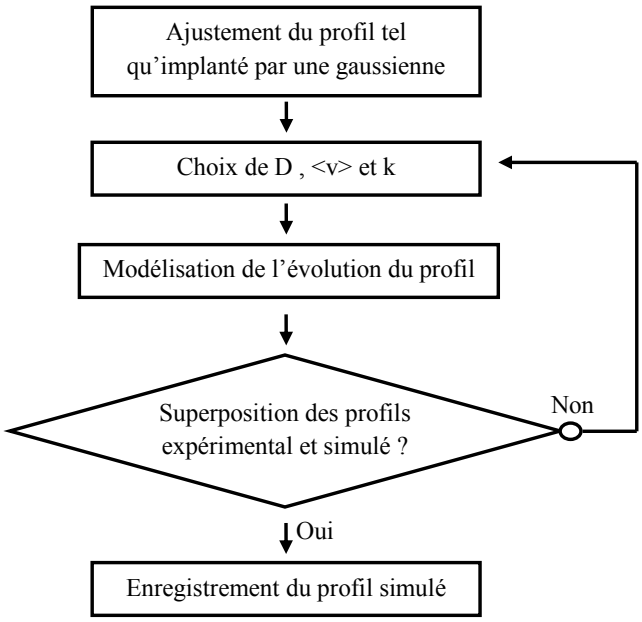


Figure 5-25: Méthodologie appliquée pour simuler l'évolution des profils de concentration lors des irradiations avec des ions iode de 182 MeV

Au vu de l'évolution des profils de concentrations des échantillons Gb et Ph présenté sur la Figure 5-17-a et Figure 5-18, les trois mécanismes de migration sont observés. Les résultats obtenus après les simulations sont présentés sur la Figure 5-26.

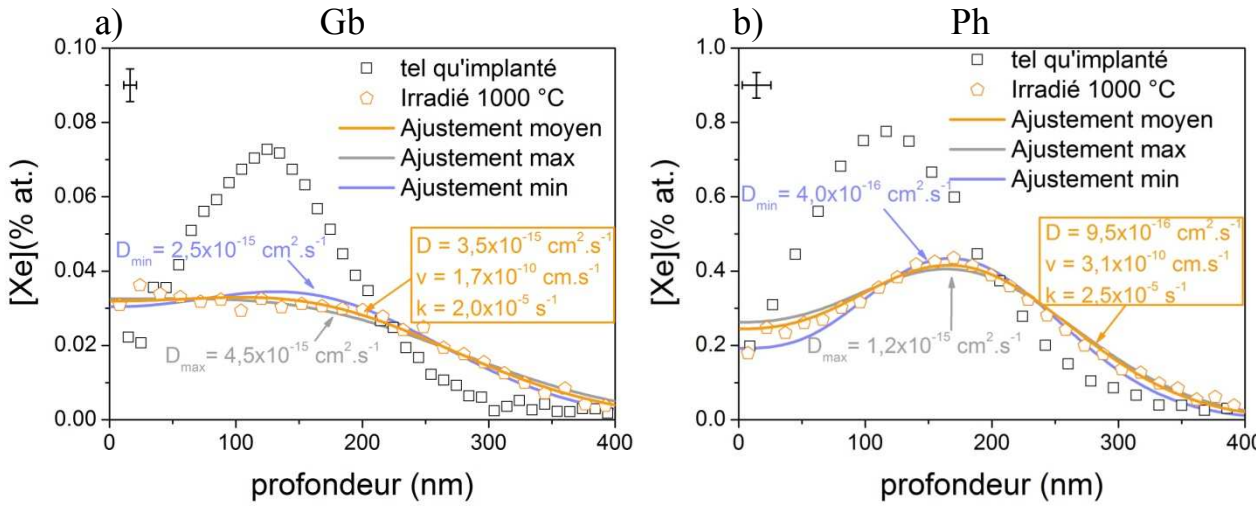


Figure 5-26: Ajustement des profils de concentration d'échantillons irradiés avec des ions iode de 182 MeV (a) du lot Gb (b) du lot Ph

Afin d'estimer la sensibilité du paramètre D, nous avons fixé les paramètres v et k aux valeurs indiquées sur la Figure 5-26 et avons déterminé un coefficient de diffusion minimum (D_{min}) et maximum (D_{max}) nous permettant d'encadrer notre coefficient de diffusion.
En comparant les deux coefficients de diffusion, on remarque que la diffusion est accrue pour l'échantillon implanté à faible fluence, la vitesse de transport et le coefficient de relâchement étant du même ordre de grandeur.

Pour les autres profils de concentration, les ajustements ne peuvent pas être réalisés à l'aide de ce modèle puisque les modifications du profil sont limitées à la surface. Cela signifie qu'il faudrait utiliser un coefficient de diffusion non plus constant mais qui varie avec la profondeur. Cela nécessiterait l'ajout de paramètres libres au modèle ayant pour conséquence un nombre important de solutions. Il n'est donc pas possible de discriminer la solution physique.

V. Discussion

Nous avons mis en évidence différents effets de l'irradiation sur la microstructure de UO_2 ainsi que sur la mobilité du xénon. Nous allons maintenant discuter des principaux résultats.

V.1. Effet de l'irradiation sur la microstructure de UO_2

V.1.a. Impact des chocs balistiques

Sur les clichés MET, pour l'échantillon Pb irradié à 1000 °C (Figure 5-11 et Figure 5-12), trois zones ont été identifiées, et des bulles de xénon assez volumineuses (~ 6 nm) sont présentes uniquement dans les deux premières zones. Les résultats obtenus sur les échantillons, implantés à la même fluence (10^{15} Xe.cm^{-2}), et recuits à 1600°C pendant 16 h, montrent que l'on a une répartition bimodale des bulles avec une grande majorité de bulles de faible taille (~ 2 nm) et quelques bulles ayant un diamètre de 6 nm environ (Figure 4-12). L'irradiation à 1000°C a donc un effet important sur la croissance des bulles de xénon. Ceci s'explique par la création de lacunes lors des chocs balistiques qui sont captées par les bulles facilitant ainsi leur croissance.

De plus, pour l'échantillon Pb irradié à 1000 °C, une zone très déstructurée se forme entre 100 et 220 nm. Pour rappel, sur les échantillons tels qu'implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2}, une zone riche en dislocations entre 140 et 300 nm a été observée (Figure 3-18). Or, l'étude de Garrido et al. [GARRIDO 2008] montre la formation d'une couche très endommagée dont l'épaisseur et la profondeur moyenne augmentent avec la fluence d'implantation (Figure 3-20). Nous pouvons donc attribuer la zone II irradiée sur les échantillons Pb à des défauts induits par l'implantation. Aucune zone de dislocations n'est mise en évidence dans la zone d'implantation de l'argon, ce qui montre que les défauts ponctuels ne peuvent pas s'accumuler pour former des défauts étendus.

V.1.b. Impact de l'excitation électronique

Pour les échantillons irradiés avec des ions iode à 600 °C et à 15 °C, plusieurs zones distinctes ont été identifiées dans les échantillons ainsi qu'une modification de l'orientation cristalline entre les deux premières zones (Figure 5-22). L'allure des profils de concentration en xénon semble indiquer que le domaine de transition entre les zones α et β pourrait permettre un relâchement accéléré et localisé du xénon.

Les profils obtenus sur des échantillons irradiés à 1000 °C ne semblent pas indiquer de relâchement localisé du xénon quelle que soit la fluence d'implantation. De plus, les clichés MET indiquent une moindre densité de dislocations comparée aux irradiations à 600 °C et à 15 °C. Afin d'expliquer ce comportement fondamentalement différent, nous émettons l'hypothèse que les défauts et les contraintes induits par l'irradiation et l'implantation puissent être continuellement guéris tout au long de l'irradiation. En effet, à 1000°C, l'ensemble des défauts sont mobiles (cf. Chapitre II). On assiste alors à la formation de quelques dislocations permettant l'annihilation des défauts et le relâchement des contraintes. Ces dislocations pourraient servir de courts-circuits de diffusion expliquant le relâchement homogène observé ($k = 2{,}5 \times 10^{-5}$ s^{-1}). Selon cette hypothèse, ce relâchement est possible par la destruction des bulles qui sont susceptibles de se former le long des dislocations.

Pour les irradiations à 1000°C, le Raman montre qu'il y a toujours des modifications importantes du réseau cristallin et les clichés MET (Figure 5-20-a) montrent des traces alignées sur des profondeurs plus importantes que la zone d'implantation du xénon (supérieure à 300 nm) ayant un rayon d'environ 1 à 2 nm. Ces modifications de la structure peuvent être expliquées par le modèle de la pointe thermique. Succinctement, ce modèle permet la prédiction de l'évolution de la température dans le sillage du passage d'un ion et peut être décrit de manière schématique en 4 étapes (une description détaillée est faite en annexe E, page 195):

- Transfert de l'énergie de l'ion incident vers le réseau électronique.
- Diffusion de l'énergie dans le réseau électronique
- Couplage de l'électron et des phonons et transfert de l'énergie vers le réseau atomique
- Diffusion dans le réseau atomique

L'information importante qui peut être tirée de ce modèle est de savoir si la température de fusion (ou d'ébullition) du matériau est atteinte. Traditionnellement, ce modèle est utilisé pour expliquer l'apparition de traces de fission qui sont assimilées à la zone entrée en fusion dans le matériau. Il permet ainsi une prédiction de la taille de ces traces (par exemple pour UO_2 [WISS 1997]).

Marcel Toulemonde a simulé, pour nos conditions expérimentales, l'évolution de la température en fonction du temps après le passage d'un ion et de la distance par rapport au point d'interaction. Les résultats sont représentés pour une irradiation avec des ions iode de 182 MeV à 600 °C sur la Figure 5-27-a et à 1000 °C sur la Figure 5-27-b

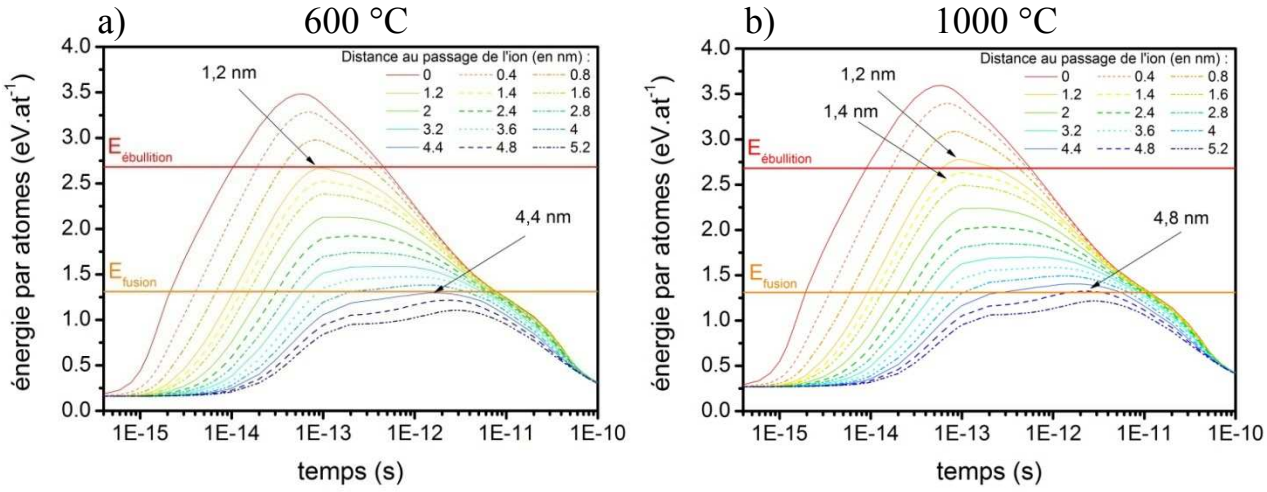


Figure 5-27 : Evolution de la température en fonction de la distance par rapport au passage d'un ion iode de 182 MeV pour des échantillons chauffés à (a) 600 °C (b) 1000 °C

Sur ces figures, on remarque que l'augmentation de l'énergie des atomes (assimilable à une température) se produit à partir de 10^{-15} s. L'énergie atteint un maximum d'environ 3,5 eV.at^{-1} pour les deux températures d'irradiation. L'énergie maximale est atteinte au centre de la pointe thermique 10^{-13} s après le passage de l'ion. Elle décroit lors de l'éloignement par rapport au centre de la trace et se décale dans le temps (à 1000 °C $E_{max\ 4,8nm}$ =1,70 eV.at^{-1}, 3x10^{-12} s après le passage de l'ion). On note que les énergies de fusion (1,31 eV.at^{-1}) et d'ébullition (2,68 eV.at^{-1}) sont atteintes dans un rayon de respectivement 4,8 nm et 1,3 nm.

Si on considère la zone d'ébullition, le modèle de la pointe thermique prédit des traces ayant un rayon en accord avec ce que nous avons observé à 1000°C.

V.2. Effet de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2

Srivastava *et al.* [SRIVASTAVA 2005] ont utilisé le modèle de la pointe thermique pour expliquer la diffusion d'une couche de fer déposé sur un substrat de silicium irradié avec des ions or de 230 MeV ($dE/dx|e$=46 keV.nm^{-1} pour le fer). Dans ce modèle, ils supposent que le temps effectif de diffusion est équivalent au temps de fusion du matériau. Cependant, dans nos expériences nous observons une évolution très différente des profils à 600 °C et à 1000 °C bien que les simulations indiquent des énergies par atome similaires pour ces deux irradiations. Ceci montre donc que la pointe thermique seule ne peut pas expliquer la migration observée. Pour expliquer la migration accélérée du xénon, nous avons considéré un couplage entre la diffusion de lacunes et la remise en solution du xénon.

V.2.a. Remise en solution du xénon

Nous commencerons par rappeler l'absence de mobilité du xénon lors des recuits thermiques des échantillons implantés, ce qui s'explique par la formation des bulles observées en MET (cf Chapitre IV). Nos expériences d'irradiations étant réalisées à des températures plus basses que les températures de recuits thermiques, nous pouvons donc considérer qu'une condition inhérente à la migration du xénon est la destruction des bulles de xénon et leur remise en solution.
Comme nous l'avons montré au chapitre II, deux mécanismes de remise en solution du gaz contenu dans les bulles sont susceptibles de se produire : soit la remise en solution homogène, induite par les chocs balistiques, soit la remise en solution hétérogène induite par l'évolution de la température dans le sillage des ions.
A notre connaissance, il n'existe pas de consensus sur le mécanisme gouvernant cette remise en solution. Govers *et al.* [GOVERS 2012] soutiennent que la remise en solution est un mécanisme hétérogène qui se produit au-delà d'une valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique de 13 keV.nm^{-1}.
Pour Huang, Schwen *et al.* [HUANG 2010] [SCHWEN 2009], c'est l'inverse, et ils soutiennent que c'est le pouvoir d'arrêt nucléaire (mécanisme homogène, donc) qui entraîne la remise en solution.

La Figure 5-28 issue de cette étude montre la probabilité du mécanisme homogène en fonction de l'énergie du premier atome de recul (PKA). Chacune des courbes correspond à la probabilité de remise en solution avec une énergie de recul telle que le xénon s'implante à une profondeur supérieure au chiffre indiqué (1,5, 2,0 ou 3 nm). Une probabilité supérieure à 1 indique que plus d'un atome de xénon est remis en solution.

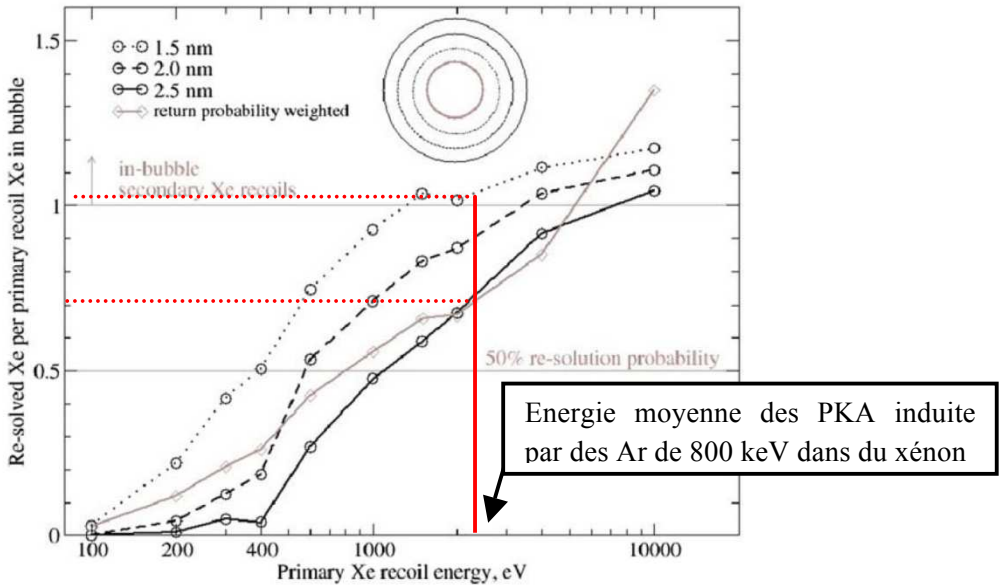


Figure 5-28 : Probabilité de remise en solution d'un atome de xénon hors de la bulle originale en fonction de l'énergie du PKA [SCHWEN 2009]. En rouge, figurent les probabilités de remise en solution correspondant à nos conditions expérimentales.

Nous avons porté en rouge sur la Figure 5-28 nos conditions de pouvoir d'arrêt en utilisant le mode de calcul de SCHWEN. L'énergie moyenne du PKA calculé par SRIM est de 2197 eV. Cette valeur conduit à une probabilité de remise en solution (à une profondeur supérieure à 2,5 nm) de 0,75 à 1,1. Selon ce modèle, nous sommes donc susceptibles d'observer une remise en solution du gaz contenu dans les bulles. Cependant, l'absence d'évolution des profils semble indiquer que cette remise en solution n'a pas lieu dans nos conditions expérimentales.

Pour les échantillons irradiés avec de l'iode à 182 MeV, nous avons mis en évidence une forte mobilité du xénon sur toute la profondeur implantée pour l'irradiation à 1000 °C, alors que la mobilité semble se limiter aux 200 premiers nanomètres pour les irradiations à 15 et 600°C. De plus, un alignement des bulles, suivant la direction des ions incidents, a été clairement observé. On remarquera enfin la plus faible densité de bulles dans les échantillons Ph irradiés en iode (Figure 5-20) par rapport aux échantillons Pb irradiés en argon (Figure 5-12), et ce malgré une concentration initiale en xénon plus élevée. Nous pouvons donc conclure que le mécanisme de remise en solution du xénon dans nos conditions semble être hétérogène et donc lié aux excitations électroniques.

V.2.b. Transport et diffusion du xénon

Nous avons montré au paragraphe précédent que la destruction des bulles était la première étape avant de pouvoir considérer la migration du xénon. Afin d'expliquer le transport, nous pouvons supposer que les lacunes sont créées à la surface par l'augmentation de la température et par l'interaction des ions. A 1000 °C, elles sont mobiles et génèrent un flux de lacunes de la surface vers le cœur de l'échantillon.
Pour les irradiations avec des ions à 1000 °C, nous avons pu déterminer des coefficients de diffusion uniformes sur toute la profondeur que nous comparons sur la Figure 5-29 aux coefficients de diffusion déterminés en réacteur par Turnbull et *al*. [TURNBULL 1982].

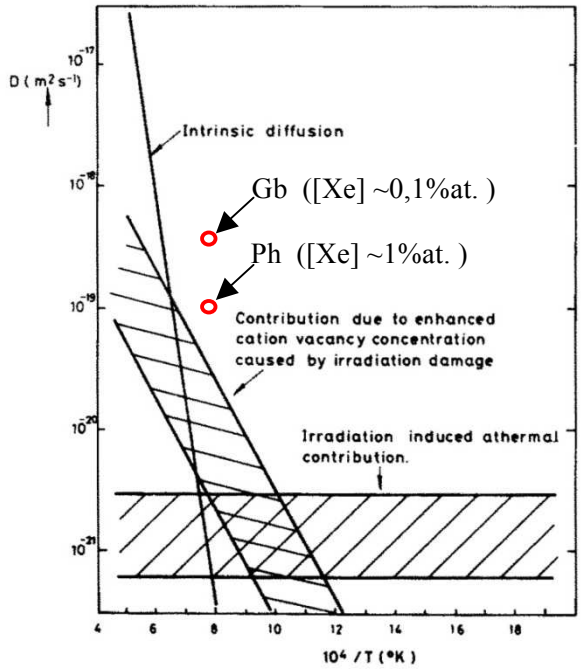


Figure 5-29: Comparaison des coefficients de diffusion observés dans nos expériences à ceux déterminés en réacteur par Turnbull et al. [TURNBULL 1982]

Sur cette figure, nos coefficients de diffusion sont supérieurs à ceux déterminés en réacteurs. Pour rappel, à 1000°C, la diffusion est attribuée à l'action conjointe de l'irradiation causant la création de lacunes et de la température à l'origine de la mobilité du xénon associé à ces lacunes. Les simulations réalisées montrent qu'une diffusion accélérée se produit pour les échantillons implantés à faible fluence par rapport à ceux implantés à forte fluence (4 fois plus élevée). La concentration de xénon joue donc un rôle important dans la diffusion du xénon qui peut s'expliquer par la formation accrue des bulles à concentration élevée. Selon cette hypothèse, deux mécanismes seraient donc en compétition :

- La formation des bulles, favorisée par la forte concentration et la température ;
- La remise en solution induite par l'irradiation.

Ce mécanisme a déjà été proposé par de nombreux auteurs dans la lignée de Speight [SPEIGHT 1969]. La diminution du coefficient de diffusion peut être mathématiquement décrite par l'équation 5-4 :

$$D_{eff} = D \times \frac{b}{b+g} \qquad \textbf{5-4}$$

avec D_{eff} le coefficient de diffusion effectif observé, b le taux de remise en solution et g le taux de piégeage du xénon par les bulles

Pour les irradiations réalisées à 600 °C et à 15 °C, nous avons observé des modifications des profils limités aux ~200 premiers nanomètres. Comme pour le transport, nous pouvons relier ce résultat à la présence de lacunes soit limitée à la surface pour les échantillons irradiés à 600 °C et 15 °C, soit dans tout l'échantillon (à cause de leur mobilité activée à 1000 °C). Ensuite, la diffusion peut se produire sous l'effet des ions lourds à haute énergie.

Les mécanismes de migration proposés ci-dessus sont résumés par la Figure 5-30. La différence principale entre le mécanisme à 1000°C et à 600°C est que les lacunes sont mobiles dans tout l'échantillon à 1000°C alors qu'elles restent près de la surface à 600°C.

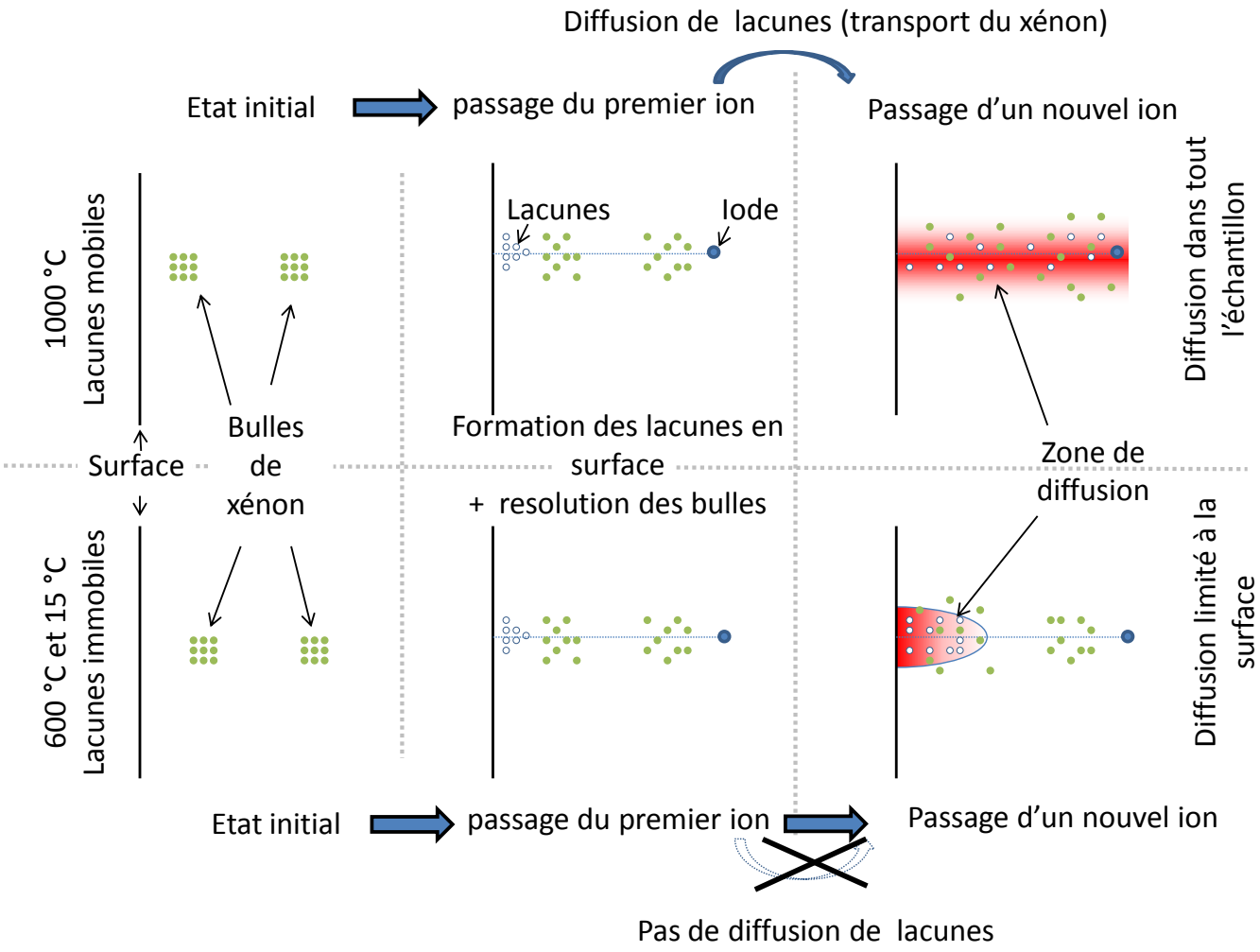


Figure 5-30 : Mécanismes possibles de migration assistés par l'irradiation impliquant des lacunes.

En conclusion, nous avons montré que trois paramètres avaient un impact fort sur la migration du xénon :

- **La température d'irradiation** avec l'apparition de deux régimes au-dessus et en dessous de la température à laquelle les lacunes d'uraniums migrent
- **La concentration de xénon** (qui est proportionnelle au taux de combustion en réacteur).
- **Le pouvoir d'arrêt électronique** susceptible d'entrainer la remise en solution du xénon à une valeur de 30 keV.nm^{-1}

Le protocole mis en place permettrait aussi de déterminer la valeur seuil du pouvoir d'arrêt susceptible d'entrainer une migration du xénon (i.e. une destruction des bulles) ainsi que de vérifier de manière univoque si les pouvoirs d'arrêts de UO_2 pour les produits de fission ($dE/dx_{electronique}$ ~ 15-20 keV.nm^{-1}) peuvent entrainer la remise en solution du xénon. Ce protocole peut permettre la détermination des taux de capture *g* et de remise en solution *b* de l'équation 5-4 grâce à la détermination directe de D_{eff} :

- Afin de déterminer le taux de remise en solution *b*, une campagne d'irradiation pourrait être réalisée sur des échantillons implantés à une seule fluence et irradiés avec des **flux différents** (pour une même fluence d'irradiation) ;
- Pour étudier le taux de capture g, des irradiations à flux et fluence constantes doivent être réalisées sur des échantillons implantés à des fluences de xénon différentes.

VI. Conclusion

Nous avons étudié le comportement du xénon sous irradiation en créant des excitations électroniques avec ions iode de 182 MeV et chocs balistiques avec des ions argon de 800 keV.

Nous n'avons pas observé de modifications des profils de concentration de xénon au cours de l'irradiation avec des ions argon de 800 keV. Par ailleurs, des clichés MET réalisés sur ces échantillons ont montré la présence de bulles dans l'ensemble de la zone d'implantation de xénon, expliquant ainsi l'absence de mobilité. Ceci nous montre donc que le mécanisme de remise en solution homogène ne s'est pas produit.

Au cours des irradiations avec les ions iode, nous avons observé des modifications importantes des profils de concentrations. Pour les échantillons irradiés à 1000 °C, une diffusion accélérée dans l'ensemble de l'échantillon ($D \sim 10^{-16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$) et un transport ($<v> \sim 10^{-10}$ $cm.s^{-1}$) ont été mis en évidence. Cette mobilité peut être expliquée par la présence d'un flux de lacunes, permettant le transport du xénon. L'excitation électronique intense couplée aux lacunes favorise ainsi la mobilité du xénon. Cette mobilité témoigne de la remise en solution des bulles dans le matériau et plaide en faveur d'une remise en solution hétérogène du gaz dans la matrice.
Pour les irradiations à plus faibles températures (15 et 600 °C), la mobilité du xénon est limitée aux 200 premiers nanomètres, ce qui corrobore les observations à 1000°C. Par ailleurs, l'irradiation à ces températures entraîne la formation de plusieurs zones dont certaines ont une orientation cristalline bien différenciée en MET.

Conclusions et perspectives

L'originalité de cette étude repose sur l'utilisation de la profilométrie pour étudier directement les mécanismes de migration du xénon implanté dans UO_2. L'une des rares techniques permettant l'étude par profilométrie du xénon dans UO_2 est le SIMS. Cependant, celle-ci n'a jamais été mise en œuvre en raison des problèmes d'ionisation du xénon et des spécificités de la matrice UO_2, principalement la vitesse d'abrasion différente suivant l'orientation cristalline des grains. Une partie de la thèse a donc été consacrée au développement d'une méthode permettant de résoudre ce problème, donnant le jour au logiciel SDPA. Il a ensuite été appliqué avec succès aux échantillons d'UO_2 à petits grains (8 µm) et gros grains (22 µm) et nous a permis de suivre l'évolution des profils de xénon après un traitement thermique ou après irradiation.

L'étude thermique à 1400°C et 1600°C a révélé qu'il n'y avait aucune modification significative des profils de xénon si ce n'est un relâchement dans certains cas. Le relâchement peut être expliqué par la formation de fissures induites par l'oxydation ou des contraintes mécaniques. L'absence d'élargissement des profils de xénon montre qu'il n'y a pas de diffusion intra-granulaire observable dans nos conditions de recuits. Nous avons toutefois déterminé un coefficient de diffusion limite ($D_{max} = 2x10^{-16}$ à 1600 °C) inférieur aux coefficients de diffusion obtenus dans la littérature montrant ainsi la forte dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la concentration de xénon présent dans UO_2. La faible valeur de cette limite est attribuée à la présence de xénon en relativement forte concentration (0,1 % et 1 % atomique) dans les échantillons conduisant à un piégeage important du xénon dans les bulles intra granulaires et bloquant la migration atomique. Nous avons par ailleurs montré un mécanisme de croissance des bulles cohérent avec celui proposé par Evans, impliquant la formation de bulles sur pressurisées. La formation de bulles plus volumineuses dans une zone fortement endommagée nous indique que le mécanisme de croissance des bulles nécessite la présence de défauts étendus (type dislocations).

Nous avons également étudié les effets synergiques de la température (jusqu'à 1000 °C) et des dégâts balistiques ou des excitations électroniques sur la mobilité du xénon dans UO_2.

Nous avons tout d'abord montré que dans nos conditions expérimentales, les dégâts balistiques ne génèrent pas de mobilité du xénon, et ce quelle que soit la température d'irradiation. Ces résultats ainsi que la caractérisation par MET d'échantillons irradiés semblent montrer que, comme pour les recuits thermiques, la formation des bulles de xénon empêchent sa migration. Ces résultats nous amènent donc à conclure que la remise en solution homogène des bulles (induite par des dégâts balistiques) ne se produit pas dans nos conditions expérimentales.

Les excitations électroniques induites par des ions iode de 182 MeV entraînent des modifications importantes des profils de concentration. L'irradiation réalisée à 1000°C induit une diffusion et un transport constants sur toute la profondeur. Ceci nous montre que l'excitation électronique entraîne la remise en solution du xénon contenue dans des bulles (remise en solution hétérogène). Par ailleurs, nous avons mis en évidence la formation de défauts de type lacunaire sur une profondeur d'au moins 1 µm, ce qui peut s'expliquer par la diffusion des lacunes de la surface où elles sont formées, vers le cœur de l'échantillon. Ce flux de lacunes serait à l'origine du transport observé.
A 600 °C, seules des modifications des profils de concentration de xénon dans les 200 premiers nanomètres de l'échantillon ont été mises en évidence. Cette différence entre les irradiations à 1000 °C et à 600 °C peut s'expliquer par l'activation des lacunes d'uranium à une température comprise entre ces deux températures de l'étude ce qui conduit à envisager l'existence de deux régimes de diffusion différents. La diffusion du xénon observée proche de la surface résulterait de la mobilité des lacunes pendant une durée d'environ 10^{-12} s après le passage d'un ion (induite par l'augmentation de la température dans la pointe thermique). Par ailleurs, nous avons montré que de nombreux défauts étendus s'accumulent et contribuent à la formation de différentes zones pouvant avoir des orientations cristallines distinctes qui seraient à l'origine d'un relâchement localisé du xénon.

Les principaux résultats de cette thèse sont résumés de manière schématique sur la figure ci-dessous :

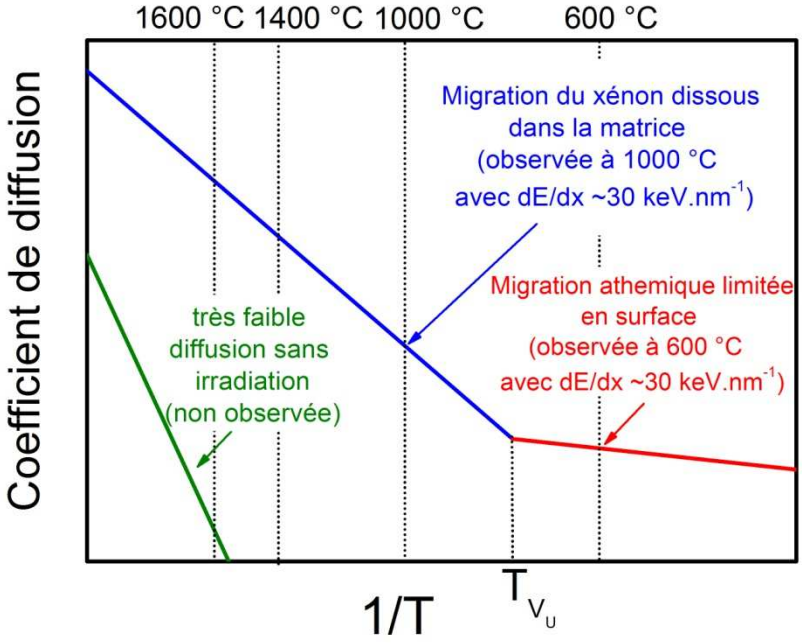


Diagramme d'Arrhenius schématique des contributions intervenant dans la migration du xénon dans UO_2.

Le diagramme met en évidence deux régimes distincts, hors irradiation et sous irradiation :

- **Hors irradiation :**
  Pas de mobilité apparente du xénon en régime thermique (1400-1600°C) dans nos conditions. Ceci est expliqué par la formation de bulles piégeant le xénon et entraînant ainsi une faible valeur du coefficient de diffusion par rapport aux valeurs de la littérature.
- **Sous irradiation avec un fort $(dE/dx)_{électronique}$, ~30 keV/nm :**

- *au dessus de la température d'activation de la migration des lacunes d'uranium (T_{VU})*, le xénon est remis en solution et la migration est alors importante (coefficient de diffusion plus élevé que celui de la littérature, en particulier des valeurs mesurées par Turnbull).
- *en dessous de la température d'activation de la migration des lacunes d'uranium (T_{VU})*, le xénon reste piégé dans le cœur de l'échantillon. Les surfaces libres sont cependant activées et on observe une migration du xénon limitée autour des puits de défauts (joints de grains, surface).

En résumé, cette étude a permis d'observer et de quantifier pour la première fois de manière directe la mobilité intragranulaire du xénon sous irradiation. Ce travail ouvre de nombreuses perspectives principalement sur l'impact de l'excitation électronique sur la migration du xénon. En premier lieu, afin de se rapprocher des conditions réacteurs, il serait intéressant d'étudier l'effet du pouvoir d'arrêt électronique caractéristique des conditions réacteur (~20 keV.nm^{-1}) et de vérifier qu'il est suffisant pour entraîner une remise en solution du xénon à partir des bulles et donc permettre la migration du xénon. L'impact des excitations électroniques dans la gamme de températures 600 – 1000 °C devrait être étudié précisément afin de déterminer la température seuil d'irradiation à partir de laquelle la migration du xénon est activée. Enfin, la dépendance de la migration vis-à-vis du flux d'ions incidents pourrait être étudiée et ainsi permettre d'établir une dépendance vis-à-vis du taux de fission.

Annexe A : Rutherford Backscattering Spectrometry / Nuclear Backscattering spectrometry

La RBS (Rutherford Rackscattering Spectrometry) est une technique d'analyse par faisceau d'ion, quantitative et non destructive, qui permet de suivre l'évolution de la concentration d'un élément chimique dans un échantillon en fonction de la profondeur.
Au cours de l'analyse, l'échantillon est irradié avec des ions de masse M_1 de charge Z_1 d'énergie incidente E_i. Une faible fraction des ions incidents est diffusée, avec un angle θ, par un noyau de masse M_2 de charge Z_2 appelé noyau diffusant. A l'entrée du détecteur, l'ion détecté possède une énergie E_f. Le schéma de principe est illustré sur la Figure A-1.

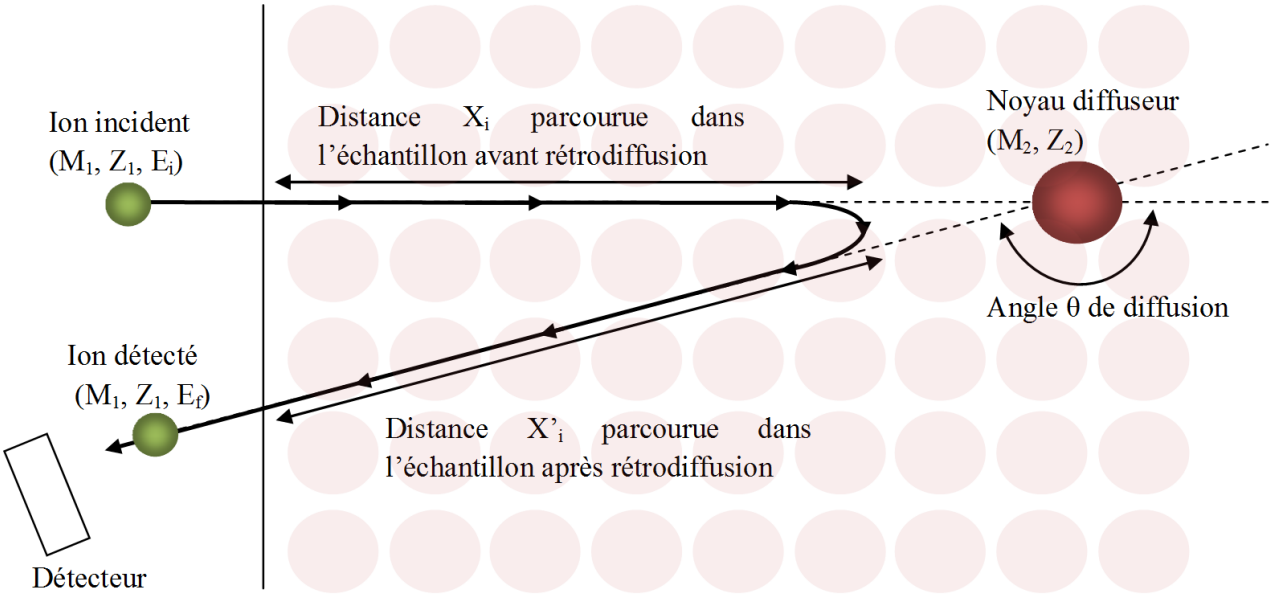


Figure A-1: Représentation schématique de la spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford

L'ion incident interagit tout d'abord avec la matrice par interaction électronique, ce qui entraîne une diminution continue de son énergie, proportionnelle à la distance parcourue dans l'échantillon sans entrainer de modification de sa trajectoire.
L'énergie des ions détectés $E_{détecté}$ est reliée à l'énergie des ions incidents $E_{initiale}$ par la relation suivante :

$$E_{détecté} = \left[E_{initiale} - \underbrace{\int_0^{X_i} \frac{dE}{dx} dx}_{\substack{energie\ perdu \\ avant\ rétodufusion}} \right] \times k - \underbrace{\int_0^{X_i'} \frac{dE}{dx} dx}_{\substack{energie\ perdu \\ après\ rétodufusion}} \qquad \textit{A-1}$$

Où $\frac{dE}{dx}$ représente le pouvoir d'arrêt électronique de l'échantillon pour l'ion incident, variant en fonction de l'énergie de l'ion, X_i la distance parcourue avant interaction, et X'_i, la distance parcourue après l'interaction.
Au niveau du noyau diffusant, la rétrodiffusion entraîne une diminution de l'énergie de l'ion incident (E_{avant}) d'un facteur *k*. L'énergie cinétique de l'ion après rétrodiffusion ($E_{après}$) peut être déterminée par la relation suivante :

$$E_{après} = \left[\frac{(M_2^2 - M_2^1 \sin^2\theta)^{1/2} + M_1 \cos\theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \times E_{avant} = k \times E_{avant} \qquad \textit{A-2}$$

D'après cette équation, plus le noyau diffuseur a une masse élevée, plus l'énergie de l'ion rétrodiffusé sera proche de son énergie initiale. L'énergie des ions détectés permet donc de caractériser la masse des noyaux diffusant et ainsi de réaliser une étude quantitative des constituants de l'échantillon.

Pour les ions incidents de faible énergie, la probabilité de rétrodiffusion peut être calculée à l'aide de la section efficace de Rutherford :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 . Z_2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 E_1} \right)^2 \times \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta \right)^2} + \cos\theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta \right)^2}} \qquad \textit{A-3}$$

On notera donc que pour un ion incident, la section efficace est proportionnelle au carré de la charge du noyau diffusant. Cependant, lorsque l'ion incident a suffisamment d'énergie pour franchir la barrière coulombienne, une réaction résonante peut se produire. Dans ce cas l'ion est absorbé par le noyau diffusant et un autre ion est émis. La section efficace est alors supérieure à la section efficace de Rutherford. Par exemple, une résonance d'absorption existe pour l'oxygène $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$ lorsque les ions hélium ont une énergie de 7,5 MeV qui entraîne une section efficace environ 140 fois supérieure à la section efficace de Rutherford.

Annexe B : Le Logiciel SDPA

Le logiciel SDPA a été développé au cours de la thèse pour permettre le traitement des profils SIMS de manière automatisée, en prenant en compte les données d'interférométrie. Il a été programmé en utilisant les librairies mathématiques et graphiques ROOT. Le logiciel est sous licence libre, autorisant son utilisation et sa modification à des fins non commerciales. Dans cette partie nous décrirons son interface et son utilisation.

Tout d'abord, l'écran principal (Figure B-1) est composé de 4 boutons. Le premier permet d'ouvrir une fenêtre permettant la réécriture des données SIMS, le second ouvre une fenêtre permettant la réécriture des fichiers issus de l'interférométrie, le troisième l'ouverture de la fenêtre de déconvolution.

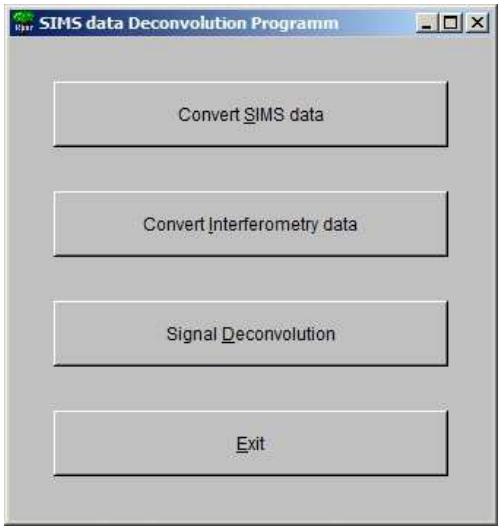


Figure B-1: fenêtre d'accueil du logiciel SDPA

La fenêtre permettant la réécriture des fichiers SIMS est présenté sur la Figure B-2. La première partie à gauche comporte un outil de sélection du répertoire d'origine des fichiers SIMS (a), un outil de sélection du répertoire de sortie qui contiendra l'ensemble des fichiers SIMS réécrits (b), un outil de filtrage sur le nom des fichiers permettant la sélection des fichiers souhaités (c). L'ensemble des fichiers contenus dans le répertoire d'origine et satisfaisant les critères spécifiés en (c) sont présentés dans le champ (f). Enfin, si des modifications des noms doivent être apportées aux fichiers après réécriture, elles peuvent être apportées grâce au champ (e).

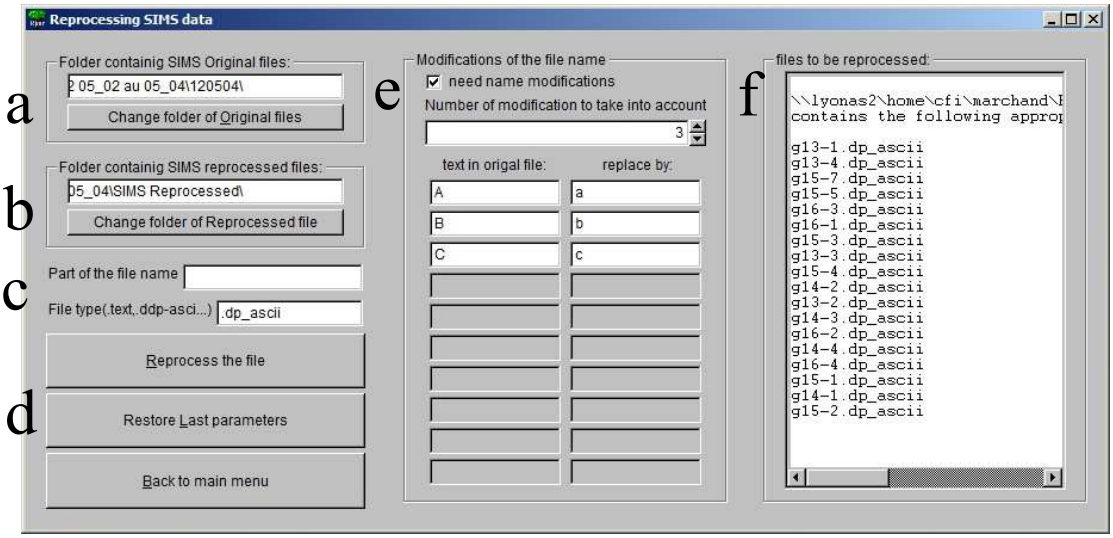


Figure B-2: Fenêtre permettant la réécriture des fichiers SIMS

Ce logiciel est adapté au traitement des données issues des SIMS IMS 6 F de marque CAMECA. Le format des fichiers pouvant être réécrit est le suivant (Les zones encadrées sont les zones indispensable à la reconnaissance du fichier par le programme) :

```
IMS CAMECA
************************************************
*******
DEPTH PROFILE : g27-1.dp
************************************************
*******
DEF ANAL: DEF. ANALYSIS

Date                    : 05.07.11    Time   :
16:12
User name               :
Sample name             : G27
Sample stage position   : X = 1924 um   Y = -7920
um
Total acq. time                 : 2049 s
Beam blanking           : N
Ref. signal             : N
Auto HV cal.            : N
Auto mass cal.          : N
Pre sputtering          : N
```

```
MC: MEASUREMENT CONDITIONS

136Xe          |  135.907  |  EM   |  wt 3.004 s
|  ct 10.006 s  |  offset 20 V
238U           |  238.051  |  FC   |  wt 2.806 s
|  ct 1.006 s  |  offset 0 V
238U 16O       |  254.046  |  FC   |  wt 0.695
s  |  ct 1.006 s  |  offset 0 V
```

```
AP: ANALYTICAL PARAMETERS.
       1- PRIMARY

Ion                     : O2+
HV                      : 14.99 KV
Arc current             : 99.90 mA
Primary current (init.)       : 100.59 nA
Primary current (final)       : 111.40 nA
Raster Size             : 150.00 um
Primary Beam diameter   : 0.00 um
MR Aperture             : 0
L4  Aperture            : 750
Duo pressure            : 0 mbar

       2- SECONDARY

HV Sample               : 4.50 KV
…
Analysis chamber press. : 0 mbar


       3- DETECTOR PARAMETERS

EM Yield                : 63.0 %
…
FC->EM Threshold        : 9.00E+05 c/s
```

```
ELEMENT 136Xe
109 points
[s]                [cnt]
1.321635E+01       6.408269E+03
3.202133E+01       6.022530E+03
…
```

```
ELEMENT 238U
109 points
[s]                [cnt]
1.708056E+01       5.570648E+06
3.588554E+01       5.540647E+06
5.469051E+01       5.479394E+06
…
```

```
ELEMENT 238U16O
109 points
[s]                [cnt]
1.880498E+01       4.685623E+07
3.760996E+01       4.652246E+07
5.641493E+01       4.610869E+07
…
```

Un nouveau fichier portant l'extension «.Reprocess_SIMS » est réécrit avec un entête indiquant les différents éléments mesurés le nombre de cycles d'analyse :

```
_REPROCESSED_SIMS_FILE_
3 measured element(s):
136Xe
238U
238U16O
109 measured cycles
time136Xe(s) count136Xe(number) time238U(s)count238U(number) time238U16O(s) count238U16O(number)
8.21335        6408.27        16.5776        5.57065e+006   18.302  4.68562e+007
27.0183        6022.53        35.3825        5.54065e+006   37.107  4.65225e+007
45.8233        5919.35        54.1875        5.47939e+006   55.9119 4.61087e+007
```

La fenêtre permettant la réécriture des fichiers Interférométrie est présentée sur la Figure B-3. Les mêmes options de sélection des fichiers que celles de la fenêtre SIMS sont présentes (choix du répertoire d'origine, du répertoire final et des filtres sur le nom des fichiers). Cette fenêtre permet aussi la visualisation instantanée des fichiers sélectionnés qui pourront être réécrits.

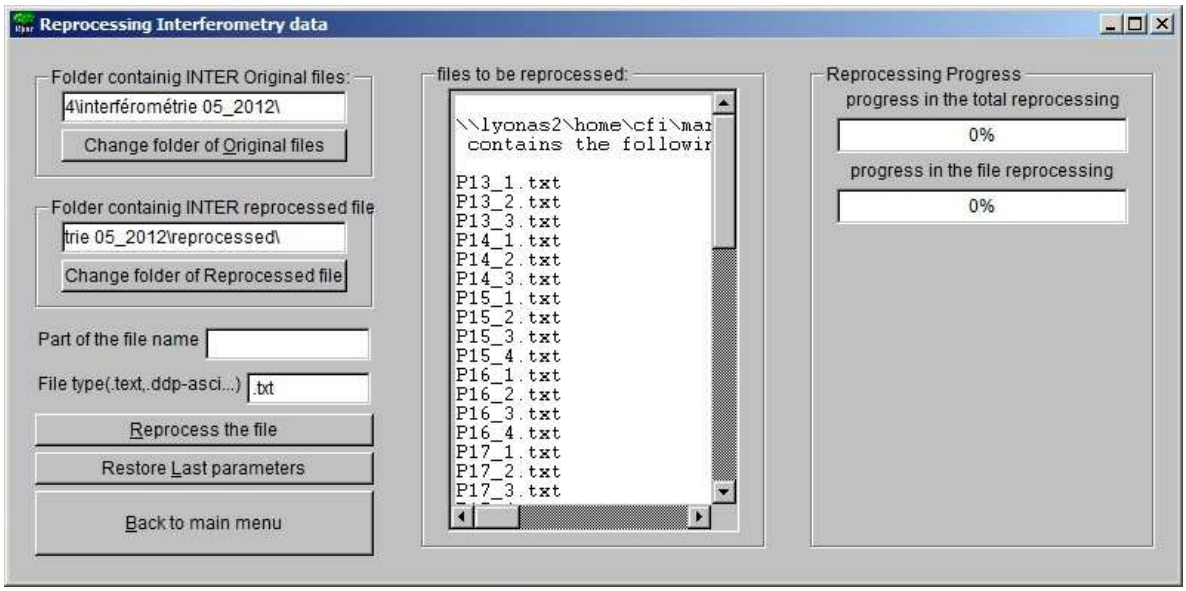


Figure B-3 : Fenêtre permettant la réécriture du fichier interférométrie

Les fichiers d'interférométrie source sont représentés sous le format suivant :

```
0,000000e+000; 0,000000e+000; ***
3,320000e-001; 0,000000e+000; ***
6,640000e-001; 0,000000e+000; ***
…
2,755600e+001; 0,000000e+000; ***
2,788800e+001; 0,000000e+000; ***
2,822000e+001; 0,000000e+000; -4,391540e+002
2,855200e+001; 0,000000e+000; -4,595420e+002
2,888400e+001; 0,000000e+000; -5,105310e+002
2,921600e+001; 0,000000e+000; -6,017370e+002
…
```

Dans ces fichiers, la première colonne correspond à la position en x, la seconde à la position en y et la troisième à la profondeur z. Dans certain cas les points ne sont pas mesurés. La profondeur est alors remplacée par ***. Dans l'optique d'optimiser la vitesse de traitement et de diminuer la taille des fichiers et le

temps nécessaire au traitement, ces données sont réorganisées en assemblant les profondeurs proches. L'information sur la position en x et en y est alors perdue.
Un nouveau fichier portant l'extension «.Reprocess_INTER » est réécrit sous la forme :

```
6649     depth points used
depth    number of points at this depth
439.2   2
459.5   2
510.5   3
…
```

La première ligne indique le nombre de points total mesuré par interférométrie. A partir de la troisième ligne, un tableau est écrit qui permet de stocker l'information sur la profondeur z (première colonne) et le nombre de points (x,y) à cette profondeur (seconde colonne) permettant ainsi une diminution significative du nombre de points et accélérant ainsi le traitement des données par la suite.

La Figure B-4 présente la fenêtre permettant le choix des fichiers à traiter. La partie de gauche de cette fenêtre permet la sélection des répertoires dans lesquels se trouvent les fichiers SIMS et les fichiers Interférométrie réécrits, la sélection d'un répertoire pour stocker les résultats, et un filtre sur le nom. La partie de droite de cette fenêtre présente les fichiers qui permettront la déconvolution des profils.

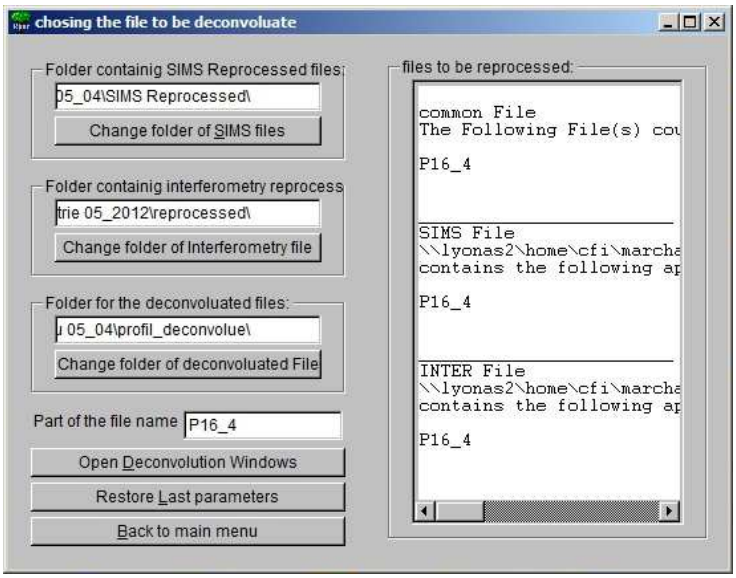


Figure B-4: Fenêtre permettant le choix des fichiers permettant la déconvolution

Pour qu'un fichier SIMS puisse être traité, il est indispensable qu'il existe un fichier interférométrie portant exactement le même nom, l'un avec l'extension «.Reprocess_INTER » et l'autre avec l'extension «.Reprocess_SIMS ». Le bouton « Open Deconvolution Windows » déclenche l'ouverture de fenêtre présentée sur la Figure B-5. Lors de l'ouverture de cette fenêtre, le premier fichier indiqué sur la fenêtre précédente est ouvert et les différents éléments mesurés en SIMS sont récupérés. Le panneau (a) permet la sélection de l'élément étudié, par exemple dans notre étude, le xénon. Si dans un autre fichier sélectionné l'élément étudié n'est pas mesuré, un message d'erreur s'affiche et ce fichier n'est pas traité.
Le panneau (b) permet le choix du nombre de points utilisés pour discrétiser la profondeur (en % du nombre de point SIMS). Il correspond à la variable *z* du traitement utilisé dans le paragraphe Chapitre 3 :IV.3.b.

Dans certaines études, l'élément implanté peut aussi être initialement présent dans la matrice. Afin de retrancher le bruit de fond, un outil de sélection a été développé. Il permet de choisir l'élément nous servant de bruit de fond, qui peut dans certains cas différer de l'élément implanté. Trois options peuvent être utilisées pour retrancher le bruit de fond (éventuellement en appliquant un facteur multiplicatif) :

- La valeur de chaque cycle est directement retranchée
- La valeur moyenne est retranchée. La valeur moyenne est calculée sur un nombre de point fixé par l'utilisateur à la fin du profil.
- Un ajustement par une droite peut être réalisé. les valeurs de cette droite sont alors retranchées. Pour cette option, le nombre de points servant à calculer la droite correspondant au bruit de fond peut être choisi par l'utilisateur.

S'il est nécessaire de retrancher le bruit de fond, la partie droite de la fenêtre permet de visualiser le signal avant et après retranchement du bruit de fond et la valeur du bruit de fond.

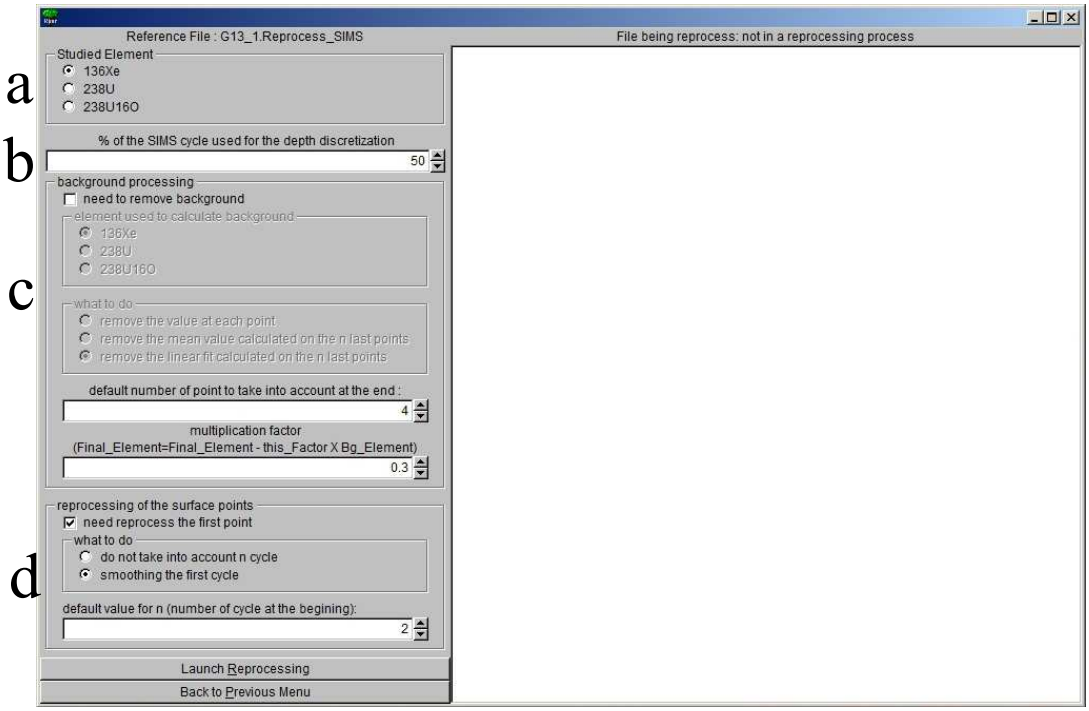


Figure B-5: Fenêtre de choix des options de déconvolution

Au cours des analyses SIMS, il est fréquent que les premiers points, correspondant à la surface, aient une intensité très importante. Ce phénomène ne correspond pas à une réalité physique. Le panneau (d) permettant soit de ne pas les prendre en compte, soit de lisser le début de la courbe.

Au début de la déconvolution, le profil de profondeur, représentant le pourcentage de la surface à une profondeur donnée après abrasion est affiché. L'utilisateur doit alors choisir une profondeur p_{max} correspondant au maximum de profondeur étudiée. La déconvolution est alors réalisée et permet le calcul de la matrice $\boldsymbol{H}$. Cette matrice (non carrée) est ensuite inversée à l'aide de l'algorithme QRH implémenté dans la classe TDecompQRH de ROOT. Les résultats sont ensuite présentés sur la partie droite de la fenêtre, présenté sur la Figure B-6 avec en (a) la profondeur choisie comme profondeur maximum par l'utilisateur, en b la

matrice de conversion calculée, en (c) le chronogramme SIMS obtenu et en (d) le profil après déconvolution. L'utilisateur a ensuite le choix de valider la déconvolution ou de choisir une autre profondeur.

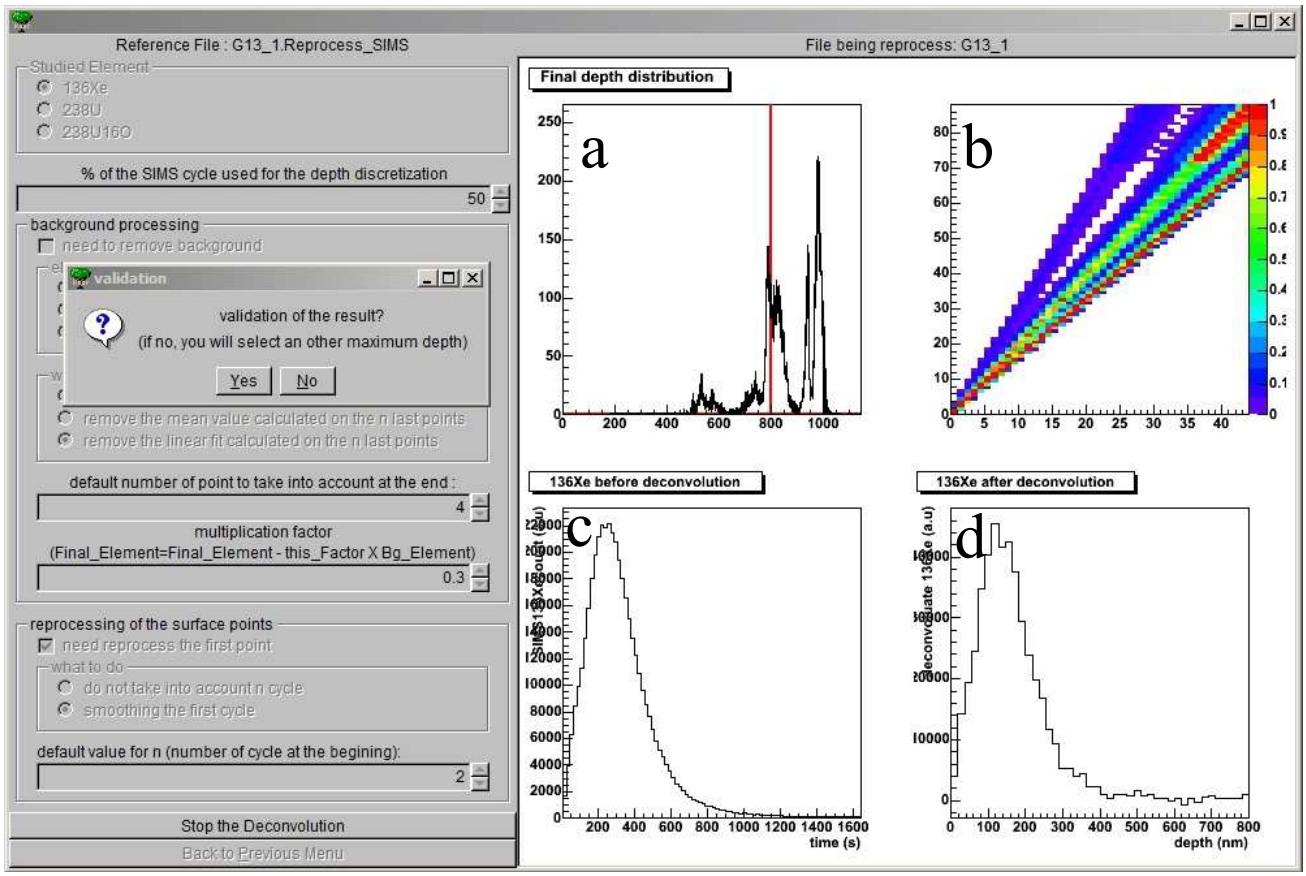


Figure B-6 : Fenêtre présentant (a) la profondeur p_{max} choisi, (b) la matrice H de conversion calculée, (c) le chronogramme mesuré en SIMS, (d) le profil après déconvolution.

Les deux paramètres clé permettant la déconvolution correcte du profil sont :

- Le nombre de canaux utilisés pour la déconvolution du profil. Si ce nombre est trop élevé les corrélations entre les différentes profondeurs ne pourront pas être entièrement rectifiées. La matrice H ne sera donc pas inversible.
- La profondeur maximum du profil doit coïncider avec la profondeur la plus représentée dans le profil final. Ceci permet d'obtenir une matrice H ayant une valeur maximum sur la diagonale et facilite ainsi son inversion. Si la profondeur maximum est trop élevée, l'ensemble des valeurs contenues dans les dernières colonnes seront très faible. La matrice ne sera donc pas inversible. De même lorsque la profondeur considérée sera trop faible, les dernières lignes auront des valeurs faibles empêchant aussi l'inversion de la matrice.

Annexe C : Paramètre d'ajustement des profils après recuit

Les tableaux suivants récapitulent l'ensemble des paramètres des gaussiennes ajustés sur les profils de concentration obtenus sur les échantillons tels qu'implanté et recuits à 1400 °C et 1600 °C (Chapitre IV).

	Gb (1400 °C)			Pb (1400 °C)		
Temps de recuit (h)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)
0	70±7	13,6±1,8	120±4	69±10	14,0±2,2	115±14
8	70±6	13,4±1,4	122±5	71±9	13,8±2,0	123±15
16	70±9	14,9±3,1	125±5	71±9	13,4±1,8	122±17
32	70±7	14,4±1,3	125±3			

Tableau C-1: Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petit grains implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1400°C

	Gb (1600 °C)			Pb (1600 °C)		
Temps de recuit (h)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)
0	70±7	13,6±1,8	120±4	69±10	14,0±2,2	115±14
3	70±6	13,4±1,6	125±4	71±10	13,9±2,4	119±19
8	67±9	12,2±1,8	122±4	79±14	10,4±2,1	131±17
12	76±7	11,9±1,3	127±6	82±15	11,8±2,7	120±10
16	72±8	12,3±1,8	119±5	77±15	10,1±2,19	113±14

Tableau C-2 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1600°C

	GB (1600 °C)			PB (1600 °C)		
Temps de recuit (h)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)
0	77±5	13,6±1,1	127±2	73±6	12,7±1,2	124±6
8	80±10	14,3±2,5	124±8	72±14	11,9±2,7	127±17
16	73±6	14,0±1,4	126±7	76±15	6,8±1,6	133±16

Tableau C-3 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 600°C recuit à 1600°C

	Gh (1400 °C)			Ph (1400 °C)		
Temps de recuit (h)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)
0	71±6	137±16	122±4	75±11	142±25	129±11
8	70±4	140±12	120±4	69±6	160±15	118±12
16	70±6	127±16	124±4	77±10	152±25	128±13
32	69±6	141±17	118±4	72±6	147±14	125±10

Tableau C-4 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1400°C

	Gh (1600 °C)			Ph (1600 °C)		
Temps de recuit (h)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)
0	70±6	137±16	122±5	75±11	142±25	129±10
3	69±5	88±10	118±5	76±9	157±20	124±12
8	69±7	86±13	121±5	77±14	136±29	123±13
12	70±7	89±14	114±4	75±13	150±37	122±11
16	71±6	102±12	120±4	81±11	137±20	128±12

Tableau C-5: Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1600°C

	GH (1600 °C)			PH (1600 °C)		
Temps de recuit (h)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)	σ (nm)	A (%at.cm)	X_c (nm)
0	64±5	131±11	109±3	71±5	131±10	120±8
8	68±8	98±17	116±5	73±10	107±19	121±14
16	68±9	112±19	115±6	82±12	110±20	131±17

Tableau C-6 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 600 °C recuit à 1600°C

Annexe D : Quantification des mécanismes de migration en suivant l'évolution d'un profil de concentration gaussien

Les trois mécanismes macroscopiques susceptibles d'influencer la répartition d'une espèce ionique implantée dans un matériau sont :

- La diffusion correspondant à un déplacement stochastique de chaque atome de la matrice sous l'effet d'un gradient de concentration ;
- Le transport correspondant à un déplacement dans une direction privilégiée de l'ensemble des atomes sous l'effet d'une force appliquée à l'ensemble des atomes ;
- Le relâchement correspondant à la disparition d'une partie des atomes (vaporisation dans le milieu extérieur, raccourci de diffusion).

Equation mathématique de la diffusion

De manière formelle, on peut modéliser ces trois mécanismes par l'équation de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + < v > \frac{\partial c}{\partial x} - k\,c \qquad \textbf{D-1}$$

Avec c la concentration de l'espèce étudiée, D le coefficient de diffusion, $< v >$ la vitesse de transport, et k le coefficient de relâchement.

On démontre que la relation D-2 est solution de l'équation (D-1) en utilisant les conditions initiales D-3 :

$$c(x,t) = \frac{Q_0 \exp(-kt)}{2\sqrt{2\pi D t}} \exp\left(-\frac{(x - x_0 + < v > t)^2}{4Dt}\right) \qquad \textbf{D-2}$$

Les conditions initiales utilisées sont :

$$c_{init}(x) = \begin{cases} 0 & x \neq x_0 \\ Q_0 & x = x_0 \end{cases} \qquad \textbf{D-3}$$

On peut alors déterminer un temps t_0 tel que le profil $c(x, t_0)$ corresponde au profil tel qu'implanté.

Le profil de concentration initial

Après implantation, il est possible de mesurer l'écart type de la distribution du xénon. On peut alors exprimer le temps t_0 nécessaire à l'obtention d'un tel profil à partir d'une distribution de Dirac centrée en x_0, profondeur moyenne d'implantation mesurée. On a donc :

$$c(x = x_0; t = t_0) = \frac{Q_0 \exp(-kt_0)}{2\sqrt{2\pi D t_0}} \exp\left(-\frac{(< v > t_0)^2}{4Dt_0}\right) \qquad \textbf{D-4}$$

On peut calculer la concentration à la largeur à mi-hauteur :

$$c\left(x = x_0 + x_{\frac{1}{2}init}; t = t_0\right) = \frac{Q_0 \exp(-kt_0)}{2\sqrt{2\pi D t_0}} \exp\left(-\frac{\left(x_{\frac{1}{2}init} + < v > t_0\right)^2}{4Dt_0}\right) \quad \textbf{D-5}$$

Or, par définition de la largeur à mi-hauteur, on a :

$$c\left(x = x_0 + x_{\frac{1}{2}init}; t = t_0\right) = \frac{1}{2}\, c(x = x_0; t = t_0)$$
$$\leftrightarrow \exp\left(-\frac{x^2_{\frac{1}{2}init} + 2x_{\frac{1}{2}init} < v > t_0}{4Dt_0}\right) = \frac{1}{2} \quad \textbf{D-6}$$

On obtient donc :

$$\frac{x^2_{\frac{1}{2}init}}{4D\ln(2) - 2x_{\frac{1}{2}init} < v >} = t_0 \quad \textbf{D-7}$$

On cherche maintenant à évaluer la variation des paramètres caractéristiques de la distribution au cours d'une évolution du temps t_0 à t ($x_{\frac{1}{2}}$ pour la diffusion, $Q(t)$ pour le relâchement et x_0 pour le transport). Afin d'isoler chaque phénomène on peut étudier l'évolution de la concentration en fixant les autres paramètres.

Détermination du coefficient de diffusion

En supposant que la diffusion est le phénomène prépondérant, correspondant au cas où $k = 0$ et $< v >= 0$, le profil de concentration peut être modélisé par la distribution :

$$c(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{2\pi D(t + t_0)}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4D(t + t_0)}\right) \quad \textbf{D-8}$$

De manière similaire au raisonnement précédent on peut obtenir le temps t_{recuit} de recuit nécessaire à l'obtention d'une largeur à mi-hauteur $x_{\frac{1}{2}t_{recuit}}$. On pose

$$c\left(x = x_0 + x_{\frac{1}{2}t_{recuit}}; t_{recuit}\right) = \frac{1}{2}\, c(x = x_0; t_{recuit}) \quad \textbf{D-9}$$

Ce qui correspond à :

$$\exp\left(-\frac{x^2_{\frac{1}{2}t}}{4D(t_{recuit} + t_0)}\right) = \frac{1}{2} \quad \textbf{D-10}$$

On peut donc obtenir :

$$\frac{x^{2}_{\frac{1}{2}t_{recuit}} - x^{2}_{\frac{1}{2}init}}{t_{recuit} \times 4ln(2)} = D = \frac{\sigma^2_{t_{recuit}} - \sigma_0^2}{2t_{recuit}} \quad \textbf{D-11}$$

Avec σ_0 et σ_t respectivement l'écart type avant et après recuit.

Détermination de la vitesse de transport

Appliquons le changement de variable :

$$x_{o\,t_{recuit}} = x_o + < v > t_{recuit} \quad \textbf{D-12}$$

où $x_{o\,t_{recuit}}$ représente la profondeur du maximum de la gaussienne évoluant avec le temps, x_o la profondeur du maximum au début de l'analyse et $< v >$ la vitesse de déplacement du profil de concentration.
Ce changement de variable permet de caractériser à tout temps *t* le profil comme une translation du profil au temps initial t_0.
On calculera donc <v> comme :

$$< v >= \frac{x_{0\,t_{recuit}} - x_0}{t_{recuit}} \quad \textbf{D-13}$$

Détermination du coefficient de relâchement k

En supposant que le relâchement soit le seul mécanisme affectant les profils de concentrations, on a alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -kc \quad \textbf{D-14}$$

Au cours d'un recuit d'une durée t_{recuit}, on observe une modification de la concentration totale, notée $C = \int cdx$, d'une valeur initiale C_0 à une valeur finale $C_{t_{recuit}}$. On peut alors déterminer k tel que :

$$C_{t_{recuit}} = C_0 e^{-kt} \Leftrightarrow \frac{ln\left(\frac{C_0}{C_{t_{recuit}}}\right)}{t_{recuit}} = k \quad \textbf{D-15}$$

Calcul des incertitudes à l'aide de la propagation des erreurs

Afin d'estimer les incertitudes associées aux différents coefficients mesurés, nous avons appliqué la propagation des erreurs pouvant être décrite par l'équation :

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \Delta x_i^2} \quad \textbf{D-16}$$

Dans cette équation, Δf représente l'incertitude sur le coefficient calculé (D,<v> et k), dépendant de *n* variables x_i ($\sigma_{t_{recuit}}$, σ_0, $x_{o\,t_{recuit}}$, x_o, C_f et C_0)

En appliquant la formule de propagation des erreurs aux différents coefficients calculés, on peut déterminer l'incertitude sur chacun des paramètres. On trouve :

$$\Delta D = \frac{1}{t_{recuit}} \sqrt{\sigma_{t_{recuit}}^2 \times \Delta\sigma_{t_{recuit}}^2 + \sigma_0^2 \times \Delta\sigma_0^2}$$

$$\Delta < v >= \frac{1}{t_{recuit}} \sqrt{\Delta x_{o\ t_{recuit}}^2 + \Delta x_0^2} \qquad \textbf{\textit{D-17}}$$

$$\Delta k = \frac{1}{t_{recuit}} \sqrt{\left(\frac{\Delta C_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{t_{recuit}}}{C_{t_{recuit}}}\right)^2}$$

Annexe E : Description du modèle de la pointe thermique

Cette annexe s'attache à décrire le modèle de la pointe thermique utilisé dans cette thèse pour simuler l'évolution de la température suivant le passage d'un ion lourd à haute énergie.
Dans ce modèle, l'échantillon est considéré comme étant constitué de deux sous réseaux en interaction, le sous réseau électronique (e) et le sous réseau atomique (a). La température dans chacun de ces sous réseaux (T_e et T_a) peut être décrite par les équations suivantes [TOULEMONDE 2000] dont les différents termes seront explicités dans cette annexe :

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{dt} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[rK_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial r}\right] - g(T_e - T_a) + A(r[\nu], t) \qquad \textbf{E-1}$$

$$C_a(T_a)\frac{\partial T_a}{dt} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[rK_a(T_a)\frac{\partial T_a}{\partial r}\right] + g(T_e - T_a) \qquad \textbf{E-2}$$

Dans ce modèle, l'ion cède tout d'abord son énergie au sous réseau électronique. La fonction permettant de caractériser le transfert d'énergie $A(r[\nu], t)$ dépendant de r la distance radiale par rapport au passage de l'ion au temps t. Ce dépôt d'énergie entrainera une augmentation de la température du réseau électronique au cours du temps proportionnelle à C_e la chaleur spécifique des électrons. Ce paramètre est calculé en considérant les électrons de la bande de valence comme un gaz d'électron libre et peut alors être déterminé par la relation [TOULEMONDE 2000]

$$\mathrm{C_e} = \frac{3}{2}\mathrm{N_e k_B} \qquad \textbf{E-3}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et N_e la densité électronique du gaz considéré comme étant égale à $5x10^{22}$ e.cm^{-3}. En utilisant ces valeurs, la valeur de Ce est égale 1 J.cm^{-3}.K^{-1}.

Une fois l'énergie déposée dans le sous réseau électronique, l'énergie peut diffuser sous forme de chaleur ($\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[rK_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial r}\right]$). Afin de déterminer le coefficient de diffusion thermique, on calcule tout d'abord D_e le coefficient de diffusion des électrons par la relation :

$$D_e = \frac{1}{3}\times l \times v_f \qquad \textbf{E-4}$$

où v_f est la vitesse de Fermi (10^8 cm.s^{-1}) et l la longueur caractéristique des électrons dans le matériau, considérée comme étant égale à 40 nm. On obtient alors une valeur du coefficient de diffusion de 2 cm^2.s^{-1}. Ce paramètre nous sert à calculer la conductivité thermique du réseau électronique $K_e = C_e x D_e$.

Une partie de l'énergie est transférée du réseau électronique vers le réseau atomique ($-g(T_e - T_a)$). Ce terme dépend de la différence de température entre les deux réseaux et de la constante de couplage déterminée par la relation :

$$g = \frac{D_e C_e}{\lambda^2} \qquad \textbf{E-5}$$

λ représente le libre parcours moyen de l'énergie dans le sous réseau électronique. Il s'agit ici du paramètre qui doit être déterminé à partir du rayon des traces. Il a été montré par Merfat et al. [MEFTAH 2005] qu'une relation existait entre le paramètre λ et le gap en énergie E_g des matériaux. Au cours de sa thèse, Quentin [QUENTIN 2010] propose d'utiliser la relation E-6 et illustrée sur la Figure E-1.

$$\lambda = \lambda_0 + A.e^{\frac{-E_g}{E_1}} \qquad \textbf{E-6}$$

ou λ_0 et A sont des paramètres valant respectivement 4,15 nm et 8,66 nm et E_1 une énergie de 1,14 eV.

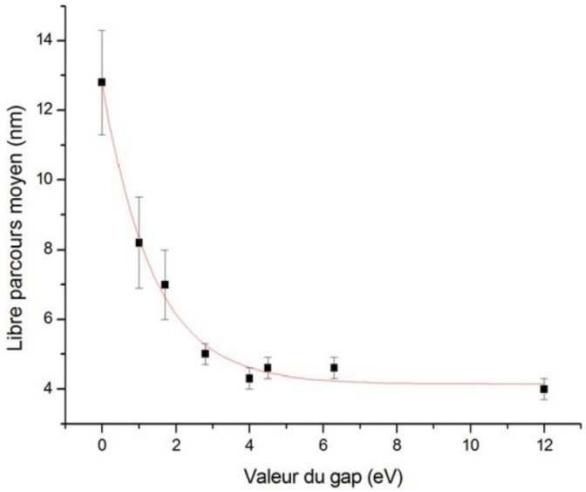


Figure E-1 Libre parcours moyen des électrons en fonction de l'énergie du gap de différents matériaux étudié [QUENTIN 2010]

Une fois dans le sous réseau atomique, l'énergie entraîne une augmentation de la température du réseau atomique, assimilée à la température de l'échantillon. Cette température est proportionnelle à la chaleur spécifique C_a du matériau. Cette énergie pourra diffuser sous forme de chaleur proportionnellement à la constante de diffusion de la chaleur dans le matériau K_a . Cependant, on notera que ce modèle suppose que les paramètres C_a et K_a ne sont pas influencés par le temps très court de la pointe thermique (inférieure à la nanoseconde), c'est-à-dire que l'on peut utiliser les valeurs déterminées au cours d'expériences ayant des temps de mesure bien supérieurs (de l'ordre de la minute).

Bibliographie

A

[ADRIAENS 1997] A. Adriaens, F. Adams, "*Reproducibility aspects of relative sensivity factor for major and impurity elements in brass using secondary ion mass spectrometry*" International journal of mass spectrometry and ion processes 164 (1997) 107-114

[AIEA] Site internet PRIS (Power Reactor Information System) de l'AIEA : http://pris.iaea.org/PRIS/

[AKOREDE 2012] M.F. Akorede, H. Hizam, M.Z.A. Ab Kadir, I. Aris, S.D. Buba, "*Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry*", Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 2747– 2761

[ALLEN 1995] G.G. Allen, N.R. Holmes "*A mechanism for the UO_2 to α-U_3O_8 phase transformation*" J. Nucl. Mater. 223 (1995) 231-237

[AMAYA 2010]M. Amaya, V. Grismanovs, T. Tverberg "*Change of the surface-to-volume ratio and diffusion coefficients of fission gas in fuel pellets during irradiation*" J. Nucl. Mat. 402 (2010) 108-115

[AREVA] site internet d'AREVA présentant le combustible nucléaire : http://www.areva.com/FR/activites-807/la-fabrication-des-assemblage-de-combustible.html

B

[BACKER 1977] C. Backer, "*The fission gas bubble distribution in uranium dioxide from high temperature irradiated SGHWR fuel pin*", J. Nucl. Mater. 66 (1977) 283-291

[BAGGER 1994] C.Bagger, M. Mogensen, C.T. Walker "*Temperature measurement in high burnup UO_2 nuclear fuel : Implications for thermal conductivity, grain growth and gas release*" J . Nucl. Mater. 211 (1994) 11-29

[BAMFORD 2006] D. Bamford, G. Dlubek, G. Dommet, S. Höring, T. Lüpke, D. Kilburn, M.A. Alam, "*Positron/positronium annihilation as a probe for chemical environments*" Polymer 47 (2006) 3486-3493

[BARTHE 2004] M.-F Barthe, S. Guilbert, H. Labrim, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, G. Carlot, P. Garcia, J.P. Piron "*Near Surface vacancy defects in sintered polished UO_2 disks*" Materials Science Forum Vols 445-446 (2004) 48-50

[BARTHE 2007] M.F Barthe, H. Labrim, A. Gentils, P. Desgardin, C. Corbel, S. Esnouf, J.P. Piron, "*Positron annihilation characteristics in UO2: for lattice and vacancy defects induced by electron irradiation*" Physica Status Solidi C 4- 10 (2007) 3627-3632

[BEATEN 2006] P. Beatan, "*physique des réacteurs nucléaires*" cours donné à l'école Joliot-Curie 2006

[BERERD 2003] N. Bérerd "*Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone*" Thèse UCBL (2003)

[BERNARD 2002] L.C. Bernard, J.L. Jacoud, P. Vesco, "*An efficient model for the analysis of fission gas release*", J. Nucl. Mater 302 (2002) 125-134

[BLAIR 2008] Paul Blair "*Modelling of Fission Gas Behaviour in High Burnup Nuclear Fuel*", Thèse doctorale de l'école polytechnique fédérale de Lausanne n°4084 (2008)

[BONCHE 2002] ouvrage collectif dirigé par P. Bonche "*le nucléaire expliqué par des physiciens*", EDP science, 2002, ISBN : 2-86883-575-9

[BOOTH 1957] A.H. Booth "A *method of calculating fission gas diffusion from UO_2 fuel and its application to the X-2-f loop test*" rapport CRDC n° 721

[BRILLANT 2011] G. Brillant, F. Gupta, A. Pasturel, "*Fission products stability in uranium dioxide*", J. Nucl. Mater. 412 (2011) 170-176
[BRUN 1996] R. Brun, F. Rademakers "*ROOT – An Object Oriented Data Analysis Framework*" Conférence AIHENP (1996) Laussanne

C

[CATLOW 1978] C.R.A. Catlow, "*Fission gas diffusion in uranium dioxide*", Proc. R. Soc. Lond. A. 365 (1978) 473-497
[CARTER 1972] J.C. Carter, E.J. Driscoll, T.S. Ellman, "*Xenon-133 Diffusion and trapping in Single-Crystal Uranium Dioxide*" phys. Stat. Sol. (a) 14 (1972) 673-680
[CHEN 2010] Q. Chen, X. Lai, B. Bai, M. Chu, "*Structural characterization and optical properties of UO_2 thin films by magnetron sputtering*" Applied Surface Science 256 (2010) 3047-3050
[CHEVARIER 1988] A. Chevarier, N. Chevarier, P. Deydier, H. Jaffrezic, N. Moncoffre, M. Stern, J. Tousset, "*Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering*", Journal of Trace and Microprobe Techniques 6 (1988) 1-16
[CHKUASELI 1993] V.F. Chkuaseli, Hj. Matzke, "*Fission gas bubble behaviour in uranium dioxide*", J. Nucl. Mater. 201 (1993) 92-96
[COMPTE 2012] Rapport de la cour des comptes, "*Les coûts de la filière électronucléaire, Chapitre VII-II*" Rapport publique thématique –Janvier 2012
[CORNELL 1971] R.M. Cornell, "*An Electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide*", J. Nucl. Mater. 38 (1971) 319-328
[CROCOMBETTE 2012] J-P Crocombette, "*Influence of charge states on energies of point defects and clusters in uranium dioxide*", Phys. Rev. B 85, 144101 (2012)
[CROUCH 1977] E. A. C. Crouch "*Fission-product yield from neutron-induced fission*", atomic data and nuclear data tables 19, 417-532 (1977)

D

[DELAFOY 2010] C. Delafoy "*Comportement du Xe dans UO_2 – Caractérisation des échantillons en support*" note AREVA FS1-0000624 (2010)
[DESGRANGES 2004] L.Desgranges, B.Pasquet "*measurement of xenon in uranium dioxide (UO2) with SIMS*" Ncul. Inst. Met. Phy. Res. B. 215 (2004) 545-551
[DESGRANGES 2006] L. Desgranges, Ch. Valot, B. Pasquet "*Characterization of irradiated nuclear fuel with SIMS*" app. Surf. Sci. 252 (2006) 7048-7050
[DESGRANGES 2008] L. Desgranges, Ch. Valot, B. Pasquet, J. Lamontagne, T. Blay, I. Roure "*A method for the quantification of total xenon concentration in irradiated nuclear fuel with SIMS and EPMA*" Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 266 (2008) 147-154
[DESGRANGES 2009] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, G. Calvarin "*Neutron Diffraction Study of the in Situ Oxidation of UO_2*" Inorg. Chem. 48 (2009) 7585-7592
[DESGRANGES 2011] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Siméone, H.E. Fischer ,"*Refinement of the α-U_4O_9 Crystalline Structure: New Insight into the $U_4O_9 \rightarrow U_3O_8$ Transformation*", Inorg. Chem. 50 (2011) 6146-6151
[DESGRANGES 2011-2] L. Desgranges, B. Pasquet, I. Roure, "*First experimental evidence by SIMS of different surface binding energies for uranium according to its oxidation state*", Applied Surface Science 257 (2011) 6208-6211

[DESGRANGES 2012] L. Desgranges, G. Baldinozzi, P. Ruello, C. Petot "*Is UO_2 irradiation resistance due to its unusual high temperature behaviour ?*" J. Nucl. Mater. 420 (2012) 334-337
[DESGRANGES 2012-2] L. Desgranges, G. Baldinozzi, P. Ruello, C. Petot "*How polarons can enhance UO_2 irradiation resistance ?*" Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B 277 (2012) 109-111
[DJOURELOV 2011] N. Djourelov, G. Gutierrez, H. Marinov, E. Popov, N. Thoulhoat, N. Moncoffre, Y. Pipon, P. Nédélec "*Xe-implanted zirconium oxycarbide studied by variable energy positron beam*" Nuc. Instr. Meth. B 269 (2011) 2709-2714
[DJOURELOV 2012] N. Djourelov, B. Marchand, H. Marinov, N. Moncoffre, Y. Pipon, P. Nédélec, N. Toulhoat, D. Sillou " *Variable energy positron beam study of Xe-implanted uranium oxide*" J. Nucl. Mater 432 (2013) 287-293
[DONNELLY1991] S.E. Donnelly, D.R.G. Mitchell, A. Van Veen, "*Loop-punching as a mechanism for inert gas bubble growth in ion-implanted metals*", Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, 1991 Plenum Press, ISBN : 0-306-44051-2

E

[E-DEN 2005] "*l'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs*", monographie de la DEN, édition du Moniteur, 2005
[E-DEN 2008] "*Les combustibles nucléaires*", monographie de la DEN, édition du Moniteur, 2008
[EDF] "*rapport préliminaire de sureté de Flamanville 3*" , disponible sur internet : http://www.edf.com/html/epr/rps/index.pdf
[EVANS 1994] J.H. Evans, "*Bubble diffusion to grain boundaries in UO_2 and metals during annealing: a new approach*", J. Nucl. Mater. 210 (1994) 21-29
[EVANS 1996] J.H. Evans, A. van Veen "*Gas release processes from high concentrations of helium bubbles in metals*" J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 1179-1183

F

[FLEISCHER 1975] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "*Track in solids, Principles and applications*", University of California press, 1975, ISBN 0-520-02665-9
[FOWLER 1947] J.L. Fowler, L.Rosen, "*Energy distribution of the fragments resulting from the fission of U-235 and Th-232 by slow and by fast neutron*", Phys. Rev., 72 :926, 1947
[FREYSS 2005] M. Freyss, T. Petit, J.-P. Crocombette, "*Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation*", J. Nucl. Mater. 347 (2005) 44-51

G

[GARCIA 2012] P. Garcia, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, A. Michel, P. Martin, B. Dorado, M. Freyss, M. Bertolus, R. Skorek, J. Noirot, L. Noirot, O. Kaitasov, S. Maillard, "*Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels*", Nucl. Instr. Meth. B 277 (2012) 98-108
[GARRIDO 1997] F. Garrido, C. Choffel, J.-C. Dran, L. Thomé, L. Nowicki, A. Turos "*Structural modifications in uranium dioxide irradiated with swift heavy ions*" Nuc. Inst. Meth. B 127/128 (1997) 634-638
[GARRIDO 2003] F. Garrido, R.M. Ibberson, L. Nowicki, B.T.M. Willis "*Cuboctahedral oxygen cluster in U_3O_7*" J. Nucl. Mater. 322 (2003) 87-89

[GARRIDO 2008] F. Garrido, L. Vincent, L. Nowicki, G. Sattonnay, L. Thomé "*Radiation stability of fluorite-type nuclear oxides*" Nuc. Inst. Meth. B 266 (2008) 2842-2847
[GLEITER 1979] H. Gleiter, "*Grain boundaries as point defect sources or sinks—Diffusional creep*" Acta Metallurgica 27-2 (1979) 187-192
[GOEL 2008] P. Goel, N. Choudhury, S.L. Chaplot "*Atomistic modelling of the vibrational and thermodynamic properties of uranium dioxide, UO_2*" J. Nucl. Mater. 377 (2008) 438-443
[GOUV 2012] J. Percebois, C. Mandil "*Rapport énergie 2050*", Rapport du ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, Février 2012.
[GOVERS 2008] K. Govers, S. Lemehov, M. Verwerft, "*In-pile Xe diffusion coefficient in UO_2 determined from the modeling of intragranular bubble growth and destruction under irradiation*" J. Nucl. Mater. 374 (2008) 461-472
[GOVERS 2010] K.Govers, S.E. Lemehov, M. Verwert "*On the solution and migration of single Xe atoms in uranium dioxide –an interatomic potentials study*" J. Nuc. Mater. 405 (2010), 252-260
[GOVERS 2012] K. Govers, C.L. Bishop, D.C. Parfitt, S.E. Lemehov, M. Verwerft, R.W. Grimes, "*Molecular dynamics study of Xe bubbles re-solution in UO_2*", J. Nucl. Mater. 420 (2012) 282-290
[GUIMBRETIERE 2012] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M. R. Ammar, P. Simon, "*Determination of in-depth damage profile by Raman line scan in a pre-cut He2+ irradiated UO_2*", Applied physics letters 100 (2012) 251914
[GREENWOOD 1956] G.W. Greenwood, A.J.E. Foreman, D.E. Rimmer "*The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material*" J. Nucl. Mater. 1,4 (1959) 305-324

H

[HE 2010] H. He, Z. Qin, D.W. Shoesmith, "*Characterizing the relationship between hyperstoichiometry, defect structure and local corrosion kinetics of uranium dioxide*" Electrochimica Acta 56 (2010) 53-60
[HIGGS 2007] J.D. Higgs, W.T. Thompson, B.J. Lewis, S.C. Vogel, "*Kinetics of precipitation of U_4O_9 from hyperstoichiometric UO_{2+x}*", J. Nucl. Mater 366 (2007) 297-305
[HIROSAWA 2011]T. Hirosawa, I. Sato "*Burnup dependence of melting temperature of FBR mixed oxide fuels irradiated to high burnup*", J. Nucl. Mater. 418 (2011) 207-214
[HOCKING 2001] W.H. Hocking, R.A. Verrall, I.J. Muir, "*Migration behavior of iodine in nuclear fuel*", J. Nucl. Mater. 294 (2001) 45-52
[HUANG 2010] M. Huang, D. Schwen, R.S. Averback, "*Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO_2: Sputtering and bubble re-solution*" J. Nucl. Mater 399 (2010) 175 – 180.
[HUASI 2011] H. Huazi "*Interaction ions-surfaces : étude de la pulvérisation du fluorure de lithium LiF par technique d'imagerie XY-TOF-SIMS*" Thèse Université de Caen Basse Normandie (2011)

I

[IDRISS 2010] H. Idriss, "*Surface reaction of uranium oxide powder, thin film and single crystals*", Surface Science Report 65 (2010) 67- 109
[IEA 2011] "*key World Enegy Statistics*", publié par l'IEA, disponible sur internet : http://www.iea.org/publications/free_new_desc.asp?pubs_ID=1199s
[IEA 2011-2] "*World Energy Outlook 2011*", publié par l'IEA, disponible sur internet : http://www.worldenergyoutlook.org/publications/weo-2011/
[IEA 2011-3] "*Clean Energy Progress report*", page 37, publié par l'IEA, Juin 2011

[IWASAWA 2006] M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H.-Y. Geng, M. Kinoshita, "*First-Principles calculation of point defect in uranium dioxide*", Materials Transactions, vol. 47, No. 11 (2006) 2651-2657

J

[JACKSON 1985] R.A. Jackson C.R.A. Catlow *"Trapping and solution of fission Xe in UO_2: Part 1. Single gas atoms and solution from underpressurized bubble"* J. Nucl. Mat. 127 (1985) 161-166

K

[KAIMAL 1989] K. N. G Kaimal, M. C. Naik, A. R. Paul, "*Temperature dependence of diffusivity of xenon in high dose irradiated UO_2*", J. Nucl. Mater. 168 (1989) 188-190
[KAMADA 1988] K. Kamada, A. Sagara, H. Kinoshita, H. Takahashi, "*Difficulty of dislocation-punching from densely distributed high-pressure bubbles*", Radiation effects and defects in solids 106, 3 (1988) 219-227
[KASHIBE 1993] S. Kashibe, K. Une, K. Nogita, "*Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO_2 fuels with burnup of 6-83 GWd/tU*" J. Nucl. Mater 206 (1993) 22-34
[KHALFAOUI 2003] N. Khalfaoui, "*Etude des défauts surfaciques et volumiques induits par les ions lourds dans les isolants*", Doctorat de l'université de Caen, soutenue le 21 octobre 2003
[KIM 2007] H. Kim, K. Park, Y. Yun, B.G. Kim, H.J. Ryu, K.C. Song, Y.S. Choo, K.P. Hong "*Diffusion coefficient of Xe-133 in SIMFUEL with a low burnup*" Ann. Nucl. Ener. 34 (2007) 153-158
[KLEYKAMP 1985] H. Kleykamp, "*The chemical state of fission products in oxide fuels*", J. Nucl. Mat 131 (1985) 221-246
[KRAUSE-REHBERG 2009] R. Krause-Rehberg, "*Fundamentals of positron annihilation spectroscopy and its application in semiconductor*" cours donné à "*International School of Positron Studies*", Klolkata, 2009
[KUTTY 2002] T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K. B. Khan, U. Basak, S. N. Pillai, A. K. Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S.Kamath, D.S.C Purushotham "*Densification behaviour of UO_2 in six different atmospheres*" J. Nucl. Mater. 305 (2002) 159-168

L

[LABRIM 2006] H. Labrim, M.-F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondinaux, C. Corbel, J.P. Piron, "*Vacancy defects induced in sintered polished UO2 disk by helium implantation*", Applied Surface Science 252 (2006) 3256-3261
[LABRIM 2007] H. Labrim, M.-F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, C. Corbel, G. Blondiaux, J. P. Piron, "*Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1 MeV helium implanted sintered UO_2*" Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B 261 (2007) 883-887
[LEWIS 1986] B.J. Lewis "*Fission product release from nuclear fuel by recoil and knockout*" J. Nucl. Mater. 148 (1987) 28-42
[LINDEMER 1985] T.B. Lindemer, T.M. Besmann, "*Chemical thermodynamic representation of $UO_{2\pm x}$*", J. Nucl. Mater. 130 (1985) 473-488

M

[MACEWAN 1964] J.R. MacEwan, W.H. Stevens, "*Xenon diffusion in UO_2, Some complicating factors*", J. Nucl. Mater 11, 1 (1964) 77-93
[MAROCHOV 1987] N. Marochov, L.J. Perryman P.J. Goodhew, "*Growth of inert gas bubbles after implantation*", J. Nucl. Mater. 149 (1987) 296-301
[MARTIN 2008] P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, J.-L. Hazemann, "*XAS characterization of Xenon bubbles in uranium dioxide*", Nuc. Inst. Meth. B 266 (2008) 2887-2891
[MARTIN 2011] G. Martin, P. Garci, L. Van Brutzel, B. Dorado, S. Maillard "*Effect of the cascade energy on defect production in uranium dioxide*" Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 269 (2011) 1727-1730
[MARUCCO 2004] J.F. Marucco "*chimie des solides*" chap. 5 p.200-264, édition : EDP Sciences , INSB : 2-86883-673-9
[MASSOUD 2009] J.-P. Massoud, F. Champigny, "*Suivi et maîtrise du vieillissement des matériaux des installations nucléaires*", présentation aux journées techniques AFIAP, 13 octobre 2009, disponible sur http://www.afiap.org/pdf/evenements/2009_10_13/veillis_mat_nucleaires.pdf
[MATZKE 1966] Hj. Matzke, "*Diffusion in doped UO_2*", Nuclear applications vol 2 (1966) 131-137
[MATZKE 1982] Hj. Matzke "*Radiation Damage in Crystalline Insulators, Oxides and Ceramic Nuclear Fuels*" Radiation Effects 64 (1982) 3-33
[MATZKE 1983] Hj. Matzke, A. Turos "*Erratum : Surface damage in UO2 due to mechanical polishing and ion bombardment*" J. Nucl. Mater. 114 (1983) 349-352
[MATZKE 1990] Hj. Matzke, A. Turos, "*A channeling study of ion implantation damage in UO_2 and UN*", Nuc. Inst. Meth. B 46 (1990) 117-121
[MATZKE 1991] Hj. Matzke, O. Meyer, A. Turos "*Damage recovery in the U-Sublattice of ion implanted UO_2 between 5K and 2000K*", Radiation Effects and Defects in Solids, 119-121 (1991) 885-890
[MATZKE 1992] Hj. Matzke "Radiation damage in nuclear materials" Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 65 (1992) 30-39
[MATZKE 1994] Hj. Matzke, A. Turos, G. Linker "*Polygonization of single crystals of the fluorite-type oxide UO2 due to high dose ion implantation*" Nucl. Inst. Meth. B 91 (1994) 294-300
[MATZKE 1997] Hj. Matzke, J. Spino, "*Formation of the rim structure in high burnup fuel*" J. Nucl. Mater. 248 (1997) 170-179
[MATZKE 2000] Hj. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss "*Swift heavy ion and fission damage effects in UO_2*" Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 166-167 (2000) 920-926
[MCEACHERN 1998] R.J. McEachern, P. Taylor "*A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C*", J. Nucl. Mater. 254 (1998) 87-121
[MEFTAH 2005] A. Meftah, J.M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde "*Experimental determination of track cross-section in Gd3Ga5O12 and comparison to the inelastic thermal spike model applied to several materials*" Ncul. Instr. Meth. B 237 (2005) 563-574
[METVIER 2006] H. Métivier "*Radioprotection et ingénierie nucléaire*", EDP Science, 2006, INBS: 2-86883-769-7
[MICHEL 2011] A. Michel, "*Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxide d'uranium : mécanismes de diffusion, nucleation et grossissement de bulles*" Thèse de l'université de caen, 2011
[MICHEL 2011-2] A. Michel, C. Sabatier, G. Carlot, O. Kaitasov, S. Bouffard, P. Garcia, C.Valot "*A in situ TEM study of the evolution of Xe bubble population in UO_2*" Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 272 (2011) 218-221
[MIEKELEY 1972] W.Miekeley, F.W. Felix "*Effect of stoichiometry on diffusion of xenon in UO_2*" J. Nucl. Mat. 42 (1972) 297-306.

[MITROY 2003] J. Mitroy, S. A. Novikov "*Spin-Orbit Quenching of Positronium during Atomic Collisions*", Physical Review Letters 90-18 (2003) 183202

N

[NAITO 1974] K. Naito "*Phase transition of U_4O_9*", J. Nucl. Mater. 51 (1974) 126-135
[NAUDET 2008] G. Naudet, P. Reuss, "*Energie, électricité et nucléaire*", EDP Science, 2008, ISBN: 978-2-7598-0040-7
[NOGITA 1999] K.Nogita, K. Hayashi, K. Une, K. Fukuda "*Depth profiles of damages accumulation in UO_2 and (U,Gd)O2 pellets irradiated with 100 MeV iodine ions*" J. Nucl. Mat. 273 (1999) 302-309
[NOIROT 2011] L. Noirot "*MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behaviour*" Nuclear Engineering and Design 241-6 (2011) 2099-2118
[NOWIKI 2000] L. Nowiki, F. Garrido, A. Turos, L. Thomé, "*Polytypic arrangements of cuboctahedral oxygen cluster in U_3O_7*", J. Phys. Chem. Sol. 61 (2000) 1789-1804

O

[OLANDER 2006] D.R. Olander, D. Wongsaweang, "*Re-solution of fission gas – A review: Part I. Intragranular bubbles*", J. Nucl. Mater. 354 (2006) 94-109

P

[PIPON 2006] Y. Pipon "*Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium*" Thèse UCBL (2006)
[PIPON 2007] Y. Pipon, N. Bérerd, N. Moncoffre, C. Peaucelle, N. Toulhoat, H. Jaffrézic, L. Raimbault, P. Sainsot, G. Carlot "*Chlorine diffusion in uranium dioxide under heavy ion irradiation*". Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 257 (2007) 527-531
[PORTIER 2007] S. Portier, S. Brémier, C.T. Walker, "*Secondary ion mass spectrometry of irradiated nuclear fuel and cladding: An overview*", International Journal of Mass Spectrometry 263 (2007) 113-126
[PRIMEVERRE 2012] site internet de la société PrimeVerre http://www.primeverre.com/
[PRUSSIN 1988] S.G. Prussin, D.R. Olander, W.K. Lau, L. Hansson "*Release of fission products (Xe,I,Te,Cs,Mo and Tc) from polycristalline UO_2*" J. Nucl. Mater 154 (1988) 25-37

Q

[QUENTIN 2010] A. Quentin "*Modifications structurales de spinelles sous irradiation*" these de l'universié de Caen basse Normandie (2010)
[QUERE 1988] Y. Quéré "*Physique des matériaux*", edition Marketing (1988) ISBN : 2-7298-8858-6

R

[RAY 1992], I. L. F. Ray, H. Thiele, Hj. Matzke "*Transmission electron microscopy study of fission product behavior in high burnup UO_2*" J. Nucl. Mater. 188 (1992) 90-95
[REST 1994] J. Rest, G.L. Hofman, "*Dynamics of irradiation-induced grain subdivision and swelling in U_3Si_2 and UO_2 fuels*", J. Nucl. Mater. 210 (1994) 187-202

S

[SABATHIER 2008] C. Sabathier, L. Vincent, P. Garcia, F. Garrido, G. Carlot, L. Thome, P. Martin, C. Valot, "*In situ TEM study of temperature-induced fission product precipitation in UO_2*", Nuc. Instr. Meth. B. 266 (2008) 3027-3032

[SAIDY 2008] M. Saidy, W.H. Hocking, J.F. Mouris, P. Garcia, G. Carlot, B. Pasquet "*Thermal diffusion of iodine in UO_2 and UO_{2+x}*" J. Nucl. Mater.372 (2008) 405-415

[SAITO 2006] H. Saito, T. Hyodo "*Experimental Evidence for Spin-Orbit Interactions in Positronium-Xe Collisions*" Physical Review Letters 97 (2006) 253402

[SANTOS 2004] B.G. Santos, H.W. Nesbitt, J.J. Noêl, D.W. Shoesmith, "*X-ray photoelectron spectroscopy study of anodically oxidized SIMFUEL surfaces*" Electrochimica Acta 49 (2004) 1863-1873

[SATTONNAY 2006] G. Sattonnnay, L. Vincent, F. Garrido, L. Thomé "*Xenon versus helium behavior in UO_2 single crystals : A TEM investigation*" J. Nucl. Mat. 355 (2006) 131-135

[SCHWEN 2009] D. Schwen, M. Huang, P. Bellon, R.S. Averback, "*Molecular dynamics simulation of intragranular Xe Bubble re-solution in UO_2*", J. Nucl. Mater. 392 (2009) 35-39

[SEIDMAN 1965] D.N. Seidman R.W. Balluffi "*Sources of Thermally Generated Vacancies in Single-Crystal and Polycrystalline Gold"* Physical Review 139, 6A (1965), A 1824-1840

[SEIKHAUS 2009] W. J. Seikhaus, J. C. Crowhurst, "*Optical properties of a mechanically polished and air-equilibrated [111] UO_2 surface by Raman and ellipsometric spectroscopy*", proceedings de ACTINIDE 2009, San-Francisco, LLNL-PROC-415099.

[SEITZ 1956] F. Seitz, J.S. Koehler, "*Solide state physics 2*", 305, 1956

[SERMA 2012] http://www.serma-technologies.com

[SHENYANG 2009] Shenyang Hu, C. H. Henager Jr., H. L. Heinisch , M. Stan, M. I. Baskes, S. M. Valone, "*Phase-field modeling of gas bubbles and thermal conductivity evolution in nuclear fuels*", J. Nucl. Mater. 392 (2009), 292-300

[SONODA 2002] T. Sonoda, M. Kinoshita, I.L.F. Ray, T. Wiss, H. Thiele, D. Pellottiero, V.V. Rondinella, Hj. Matzke "*Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO_2 disk fuel*" Nucl. Inst. Meth. B. 191 (2002) 622-628

[SONODA 2005] T. Sonoda, M. kinoshita, N. Ishikawa, M. Sataka, A. Iwase, K. Yasunaga, "*Clarification of high density electronic excitation effects on the microstructural evolution in UO_2*", Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 3277-3281

[SPEIGHT 1969] M.V. Speight, "*A calculation of the migration of fission gas in material precipitation and resolution of gas atoms under irradiation*", Nucl. Sci. Eng. 31 (1969) 180

[SPINO 2005] J. Spino , J. Rest, W. Goll, C.T. Walker "*Matrix swelling rate and cavity volume balance of UO_2 fuels at high burn-up*", J. Nucl. Mater., 346 (2005) 131–144

[SRIVASTAVA 2005] S. K. Srivastava, D. K. Avasthi, W. Assmann, Z. G. Wang, H. Kucal, E. Jacquet, H. D. Carstanjen, and M. Toulemonde, "*Test of the hypothesis of transient molten state diffusion for swift-heavy-ion induced mixing*" Phys. Rev. B 71 (2005) 193405

[STANEK 2003] C.R. Stanek "*Atomic Scale Disorder in Fluorite and Fluorite Related Oxides*" These soutenue à l'imperial college of Science, 2003.

[STANESCU 2004] C. C. Stanescu "*SiO_2 sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds*" Thèse de l'université de Caen (2004)

[STAICU 2010] D. Staicu, T. Wiss, V.V. Rondinella, J.P. Hiernaut, R.J.M. Konings, C. Ronchi, "*Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels*" J. Nucl. Mater. 397 (2010) 8-18

T

[TANDEM 2012] site internet de du Tandem de l'IPNO http://ipnweb.in2p3.fr/tandem-alto/tandem/index.html

[TEMPEST 1988] P.A. Tempest, P.M. Tucker, J.W. Tyler "*Oxidation of UO_2 fuel pellets in air at 503 and 543 K studied using X-Ray photoelectron spectroscopy and X-Ray diffraction*", J. Nucl. Mater. 151 (1988) 251-268

[THOMAS 1991] L.E. Thomas "*Condensed-phase xenon and krypton in UO_2 spent fuel*" Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, 1991 Plenum Press, ISBN : 0-306-44051-2

[THOMPSON 2011] A.E. Thompson, C. Wolverton, "*First-principles study of noble gas impurities and defects in UO_2*", Physical review B 84, 13 41 11 (2011)

[TOULEMONDE 1993] M. Toulemonde, E. Paumier, C. Dufour, "*Thermal spike model in the electronic stopping power regime*", Radiation Effects and Defects in solide 126 (1993) 201-206

[TOULEMONDE 2000] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier "*Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators*", Nucl. Instr. Meth. B 166-167 (2000) 903-912

[TOULEMONDE 2012] M. Toulemonde, W.Assmann, C.Dufour, A. Meftah, C. Trautmann "*Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model*", Nuc. Ins. Meth. B 277 (2012) 28-39

[TUCKER 1978] M.O. Tucker, "*The spacing of intergranular fission gas bubbles in irradiated UO_2*", J. Nucl. Mater. 74 (1978) 34-40

[TURNBULL 1982] J.A. Turnbull C.A. Friskney, J.R. Findlay, F.A. Johnson, A.J. Walter "*The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide*" J. Nucl. Mater. 107 (1982) 168-184

[TURNBULL 2010] J.A. Turnbull, C.E. Beyer, "*Background and Derivation of ANS-5.4 Standard Fission Product Release Model*", Rapport U.S.NRC, NUREG/CR-7003, 2010

[TUROS 1990] A. Turos, Hj. Matzke, "*Recovery stages in UO_2 at low temperatures*", Phys. Rev. 65/10 (1990) 1215-1218

[TUROS 1993] A. Turos, Hj. Matzke, M. Wielunski, L. Nowicki, "*Radiation defects in the oxygen sublattice of UO_2 single crystals*", Nuc. Inst. Meth. B, 80/81 (1993) 1259-1263

U

[UNE 1987] K. Une , I. Tanabe, M. Oguma "*Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO_2 fuel*" J. Nucl. Mater. 150(1987) 93-99

V

[VALIN 1999] S. Valin, "*Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié*", Thèse soutenue à l'Institut National Polytechnique de Grenoble le 4 octobre 1999

[VAN BRUTZEL 2006] L. Van Brutzel, M. Rarivomanantsoa, D. Ghaleb, "*Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO_2 matrix by molecular dynamics simulation*", J. Nucl. Mater. 354 (2006) 28-35

[VAN UFFELEN 2011] P. Van Uffelen, G. Pastore, V. Di Marcello, L. Luzzi "*Multiscale modelling for the fission gas behaviour in the TRANSURANUS code*" Nuclear Engineering and Technology 43-6 (2011) 477-488

[VAN VEEN 1995]A. Van Veen, H. Schut, M. Clement, J.M.M. de Nijs, A. Kruseman, M.R. IJpma, "*VEPFIT applied to depth profiling problems*", Applied Surface Science 85 (1995) 216-224
[VESHCHUNOV 2008] M.S. Veshchunov, V.E. Shestak, "*An advanced model for intragranular bubble diffusivity in irradiated UO_2 fuel*", J. Nucl. Mater., 376 (2008) 174-180
[VIOUJARD 2012] N. Vioujard, V. Bessiron, C. Garnier, V. Georget, P. Mailhé, B. Barbier, "*GALILEO, AREVA's advanced fuel rod performance code and associated realistic methodology*", Top Fuel 2012, Machester (UK)

W

[WEISSER 2007] D.A. Weisser, "*guide to life-cycle greenhouse gas (GHG) emissions from electric supply technologies*", Energy 2007, 32, 1543-1559
[WHITE 2008] R.J. White, "*Fission gas release, swelling & grain growth in UO_2*", rapport OCDE HBWR HRP-368
[WIKIPEDIA] site internet Wikipedia, article réacteur à eau pressurisée : http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur_%C3%A0_eau_pressuris%C3%A9e
[WILLIS 1987] B. T. M. Willis, "*Crystallographic studies of anion-excess uranium oxides*", J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, 83 (1987) 1073-1081
[WISS 1997] T. Wiss, Hj. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, S. Klaumünzer "*Radiation damage in UO_2 by swift heavy ions*", Nucl. Instr. Meth. B 122 (1997) 583-588
[WORLD-NUCLEAR] Site internet World nuclear association : http://www.world-nuclear.org

Y

[YUN 2008] Y. Yun, Ha. Kim, He. Kim, Kw Park "*Atomic diffusion mechanism of Xe in UO_2*" j. Nucl. Mat. 378 (2008) 40-44
[YUN 2009] Y.Yun, P. M. Oppeneer, Ha. Kim, Kw Park, "*Defect energetic and Xe diffusion in UO_2 and ThO_2*", Acta Materialia 57 (2009) 1655-1659
[YUN 2011] Y. Yun, D. Legut, P.M. Oppeneer, "*Phonon spectrum, thermal expansion and heat capacity of UO_2 from first principles*", soumis à cond. Mat. Mtrl-Sci 2012 , arXiv:1110.0984v1
[YUDA 1997] R.Yuda, H.Harada, M.Hirai, T.Hosokawa, K.Une, S.Kashibe, S.Shimizu, T.Kubo "*Effects of pellet microstructure on irradiation behavior of UO_2 fuel*" J . Nucl. Mater. 248 (1997) 262-267

Z

[ZACHARIE 1997] I. Zacharie, "*Traitements thermiques de l'oxyde d'uranium irradié en réacteur à eau pressurisée : gonflement et relâchement des gaz de fission*" Thèse CEA, 1997, CEA-R-5769,ISSN 0429-3460
[ZACHARIE 1998] I. Zacharie, S. Lansiart, P.Combette, M. Trotabas, M.Coster, M. Groos "*Thermal treatment of uranium oxide irradiated in pressurized water reactor: Swelling and release of fission gases*" J. Nucl.Mater 255 (1998) 85-91
[ZHANG 2011] H-F Zhang, G. Li, W-F Tian, T. Gao, "*Evaluation of phonon-level density of UO_2 by molecular dynamics simulation*", Chin. J. Chem. Phys,24 (2011) 399-404
[ZIEGLER 1985] J.F. Ziegler, J.P. Biersaack, U. Littmark "*The stopping and range of ions in solids"* 1985, New York

Liste des figures

Figure 1-1: PIB/habitant en fonction de l'énergie consommée par habitant pour 25 pays [TOKIEWICZ 2004] _____ *18*
Figure 1-2: Répartition des origines de la consommation mondiale d'énergie en 1973 et 2009 [IEA 2011] _____ *19*
Figure 1-3: Répartition de la production électrique mondiale en 1973 et 2009 [IEA 2011] _____ *19*
Figure 1-4: Emission de CO_2 par secteur d'activité en 2008 [AKOREDE 2012] _____ *20*
Figure 1-5 : Quantité de CO_2 équivalent émise par kWh produit en fonction de la source d'énergie primaire [WEISSER 2007]. Les incertitudes sont reliées aux variations suivant différentes études réalisées. _____ *20*
Figure 1-6: Nombre de centrales nucléaires et capacité de production électrique des pays nucléarisés en 2011 [AIEA] _ *21*
Figure 1-7: Production électrique d'origine nucléaire dans le monde en GW suivant deux scenarii d'évolution, le New Policies Scenario et le Low Nuclear Case [IEA 2011-2] _____ *22*
Figure 1-8 : Production totale d'électricité en France depuis 1970 [GOUV 2012] _____ *23*
Figure 1-9 : Fonctionnement d'une centrale de type REP [WIKIPEDIA] _____ *24*
Figure 1-10 : (a) Assemblage de combustible utilisé dans les REP [AREVA] ; (b) Schéma d'un crayon contenant les pastilles de combustible [BLAIR 2008] _____ *25*
Figure 1-11 : Profils de température régnant à l'intérieur d'une pastille de combustible représentés pour différentes puissances linéiques du crayon combustible [ZACHARIE 1997] _____ *26*
Figure 1-12 : Sections efficaces de fission induites par des neutrons sur ^{235}U, ^{238}U et ^{239}Pu [WORD-NUCLEAR] _____ *28*
*Figure 1-13 : Mesures (+ et **O**) et ajustement (—) de l'énergie cinétique des produits de fission issus de la fission de ^{235}U induite par des neutrons thermiques [FOWLER 1947]* _____ *30*
Figure 1-14 : Rendement de fission de (^{235}U+n) (a) et (^{239}Pu+n) (b) induit par des neutrons thermiques [CROUCH 1977] *30*
Figure 1-15 : Tableau périodique présentant la nature chimique des différents produits de fission [KLEYKAMP 1985] __ *31*
Figure 1-16 : a) Evolution de la conductivité thermique du combustible en fonction du volume occupé par les bulles de gaz, calculé pour trois jeux de paramètres différents du modèle développé par Shenyang Hu et al. [SHENYANG 2009] ; b) Gonflement du combustible en fonction du taux de combustion [SPINO 2005]. _____ *33*
Figure 1-17 : Relâchement des gaz de fission lors de l'augmentation du taux de combustion [BERNARD 2002] _____ *33*
Figure 2-1: Structure cristallographique du dioxyde d'uranium. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les atomes d'uranium sont représentés en bleu. _____ *36*
Figure 2-2 : Densité d'états vibrationnels en fonction de la fréquence calculée par dynamique moléculaire (a) pour UO_2 à différentes températures, (b) pour les sous réseaux oxygène et uranium à 1000 K [ZHANG 2011]. _____ *37*
Figure 2-3 : Différents types de défauts ponctuels présents dans le dioxyde d'uranium _____ *38*
Figure 2-4 : Trois configurations différentes pour la trilacune composée de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium, les cubes gris représentant la lacune d'uranium, et les cubes colorés les lacunes d'oxygènes [THOMPSON 2011]. _____ *39*
Figure 2-5 : Evolution en fonction de la température des défauts du sous réseau uranium de UO_2 formés lors de l'implantation de xénon à la fluence de $10^{15} Xe.cm^{-2}$. Deux études sont représentées sur le même graphique : (i) Pour les températures inférieures à 300 K, le nombre d'atomes d'uranium déplacés est représenté sur l'échelle de gauche ; (ii) pour les températures supérieures à 300K, le taux de décanalisation est utilisé sur l'échelle de droite [MATZKE 1992]. _ *41*
Figure 2-6: Clichés MET d'un échantillon UO_2 implanté (a) en césium de 300 keV [SABATHIER 2008], (b) en xénon de 500 keV [MATZKE 1997] _____ *42*
Figure 2-8 : Clichés MET (a) de porosité fermés dans un échantillon d'UO_2 non irradié, et de (b) d'un précipité métallique (sphère noire) entouré de gaz de fission suite à un transitoire de puissance à 420 $W.cm^{-1}$ [RAY 1992] _____ *43*
Figure 2-7 : Cliché MEB d'un joint de grain dans UO_2 [REST 1994] _____ *43*

Figure 2-9: Diagramme de phases du système U-O pour les rapports O/U compris entre 1,90 et 2,40 [HIGGS 2007]. Chaque forme allotropique est représentée par une couleur (blanc-gris pour U métal, orange pour UO, jaune pour UO_{2-x}, vert pour UO_{2+x}, bleu-violet pour U_4O_9, azur pour U_3O_7 et rouge pour U_3O_8) _____ *44*
Figure 2-10 : Représentation de la structure cristallographique UO_{2+x}. Les sphères rouges représentent les ions oxygène dans leurs site initial, les sphères vertes et oranges les atomes d'oxygène en position O' et O'' et les sphères bleues les atomes d'uranium. A gauche, une vue suivant l'axe [100], et à droite une vue sans les atomes d'oxygène avec les axes [110] et [111]. Les lacunes d'oxygène sont représentées par des carrés noirs. _____ *45*
Figure 2-11: Représentation de la structure cuboctahèdre formée dans la phase U_4O_9. _____ *45*
Figure 2-12 : Représentation de la structure α-U_3O_8. _____ *46*
Figure 2-13: Différentes étapes d'oxydation du dioxyde d'uranium _____ *47*
Figure 2-14: a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de UO_2 poli puis oxydé sous air à 230°C pendant 305 heures ; b) Schéma expliquant l'évolution de l'oxydation sous air à 230°C. [TEMPEST 1988] _____ *47*
Figure 2-15 : Diagramme d'Ellingham présentant le potentiel oxygène des différentes stœchiométries de $UO_{2\pm x}$ en fonction de la température [LINDEMER 1985] _____ *48*
Figure 2-16 : Pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique de UO_2 pour des produits de fission gazeux en fonction de la distance parcourue calculé par le logiciel SRIM. _____ *50*
Figure 2-17 : Clichés MEB réalisés sur des échantillons de dioxyde d'uranium. Sur le cliché (a) on observe deux zones distinctes, une zone non irradiée (présentée en b) et une zone irradiée avec des ions iode de 100MeV à la fluence de $2x10^{15}$ $I.cm^{-2}$(présentée en c) [NOGITA 1999]. _____ *51*
Figure 2-18 : Cliché MET d'un échantillon d'UO_2 irradié avec des ions xénon de 210 MeV à la fluence de $2x10^{11}$ $Xe.cm^{-2}$ laissant apparaître la formation de traces de fission [SONODA 2005] _____ *51*
Figure 2-19: Evolution de la température de UO_2 dans le sillage d'un ion U de 2713 MeV en fonction de la distance radiale par rapport à la trace et du temps [WISS 1997]. La température T_m de fusion de UO_2 est indiquée sur l'axe des température. _____ *52*
Figure 2-20: Simulation par dynamique moléculaire d'une cascade de collisions induite par un atome d'uranium de 80 keV dans UO_2, (a) 2,15 picosecondes après l'interaction et (b) après le retour à l'équilibre de la matrice 20 picosecondes après l'interaction [VAN BRUTZEL 2006] _____ *53*
Figure 2-21 : Fraction maximum des atomes d'uranium déplacés lors de l'implantation de monocristaux d'UO_2 avec des ions xénon de 470 keV en fonction, (a) des dpa créés, (b) de la concentration de xénon en fraction atomique [GARRIDO 2008]. _____ *54*
Figure 2-22 : Comparaison de l'énergie d'incorporation des gaz nobles dans la matrice en position interstitielle ou lié à un défaut de Schottky pour différents gaz nobles [THOMPSON 2011]. _____ *55*
Figure 2-23: Mécanisme de migration assisté par une tri-lacune, proposé par Yun et al. [YUN 2008]. _____ *56*
Figure 2-24: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans UO_2 [TURNBULL 1982]. La figure montre trois composantes différentes : une composante purement thermique, une composante liée à l'irradiation et une composante liée à la production de défauts par l'irradiation, mais thermiquement activée. _____ *58*
Figure 2-25: Variation du coefficient de diffusion apparent en fonction de la fluence d'irradiation pour des échantillons polycristallins (Δ) ou monocristallins (□) [MACEWAN 1964] _____ *60*
Figure 2-26 : Pressions mesurées dans les crayons contenant du combustible non dopé ayant une taille de grain classique (9 µm, trait épais) et grande (51 µm, trait fin) [YUDA 1997] _____ *60*
Figure 2-27 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans UO_2 pour plusieurs stœchiométries [MIEKELEY 1972]. _____ *61*
Figure 2-28 : Taux de relâchement de xénon obtenus lors de recuits de combustible irradié pendant 2 cycles en réacteur (taux de combustion de $25GWj.tM^{-1}$) pour différentes températures [ZACHARIE 1998] _____ *63*
Figure 2-29 : Coefficients de diffusion obtenus par M. Amaya et al. [AMAYA 2010] à partir des mesures de relâchement dans le réacteur de recherche Halden. Les résultats obtenus pour plusieurs assemblages différents sont représentés sur le même graphique par des symboles différents. _____ *64*
Figure 2-30 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion apparente du xénon dans UO_2. _____ *66*

Figure 2-31 : a) Cliché MET d'UO_2 irradié jusqu'à 1,5 GWj/tM en réacteur à 1570°C [CORNELL 1971] b) Cliché MEB d'UO_2 irradié en réacteur jusqu'à 1,2 GWj/tM à 1750°C [TUCKER 1978] _____ *67*
Figure 2-32 : Représentation schématique de l'incorporation du xénon dans UO_2 sous forme dissoute (a) ou sous forme de bulles (b). Les contraintes induites par la présence de xénon sont représentées par un halo rosé. On notera l'absence de contraintes lors de l'agglomération du xénon sous forme de bulles [THOMPSON 2011]. _____ *68*
Figure 2-33 : Densité de bulles observée par MET en fonction de la fluence d'implantation [MICHEL 2011-2] _____ *69*
Figure 2-34 : Diffusivité des bulles de gaz dans UO_2 en fonction de leur rayon calculé par Veshchunov et al. [VESHCHUNOV 2008] _____ *70*
Figure 2-35 : Clichés MEB de combustible ayant subi un taux de combustion de 23 GWj.tM^{-1} ([Xe]~0,5%at.) après recuit à 1800°C pendant 5 h (a), la figure (b) est un détail de (a) [KASHIBE 1993] _____ *70*
Figure 2-36 : Clichés MET obtenus sur des coupes transversales d'échantillons de nickel implantés en hélium puis recuits à 750 °C (issue de [MAROCHOV 1987]) _____ *71*
Figure 2-37 : Présentation schématique de la croissance des bulles induite par un gradient de lacunes entre la surface et la zone implantée, constituée de petites bulles surpressurisées, (a) au début du recuit (b) pendant le recuit, après le début de la croissance des bulles [EVANS 1996]. _____ *71*
Figure 2-38 : Image MEB des bulles intergranulaires créées lors du recuit d'un échantillon préalablement irradié jusqu'à un taux de combustion de 25GWj.tM^{-1} pendant 1 h à 1545°C [ZACHARIE 1998] _____ *73*
Figure 2-39 : Evolution de la forme géométrique des bulles intergranulaires en fonction du taux de couverture du joint de grains [WHITE 2008]. _____ *73*
Figure 2-40 : Joints de grains observés par MEB, (a) après une irradiation à la puissance linéique de 37 kW/m, (b) après une irradiation à la puissance linéique de 37 kW/m suivi de 28 jours d'irradiation à la puissance linéique de 16 kW/m [WHITE 2008] _____ *74*
Figure 2-41: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans UO_2 calculé par Govers et al. [GOVERS 2008] en utilisant un modèle prenant en compte la nucléation, la croissance et la destruction des bulles au cours de l'irradiation. _____ *75*
Figure 2-42 : Présentation des principales étapes du protocole expérimental de notre étude. _____ *75*
Figure 3-1: Protocole expérimental mis en place pour élaborer et caractériser les échantillons de référence _____ *78*
Figure 3-2: Cliché de microscopie optique de la surface d'un échantillon du lot P avant polissage laissant apparaitre les grains de quelques micromètres. _____ *80*
Figure 3-3 : (a) Image optique des échantillons après polissage, (b) profil de rugosité obtenu par interférométrie optique sur un échantillon poli au CSNSM _____ *81*
Figure 3-4 : (a) Image optique des échantillons après polissage, (b) profil de rugosité obtenu par interférométrie optique sur un échantillon polis par PrimeVerre _____ *82*
Figure 3-5 : Diagramme d'Ellingham de UO_2 et des différentes stœchiométries UO_{2+x} [LINDEMER 1985] en noir, de Al_2O_3, en rouge. Le potentiel oxygène présent lors du recuits sans l'ajout de pièges est présenté en jaune et avec l'ajout des pièges en bleu [MARUCCO 2004] _____ *83*
Figure 3-6: Schéma du système d'arrivé de gaz mis en place afin de diminuer le potentiel oxygène présent dans le four lors du recuit _____ *83*
Figure 3-7 : Distribution en énergie des positrons émis par la source de ^{22}Na (en noir), et après le modérateur (en rouge) [KRAUSE-REHBERG 2009] (a). Densité de probabilité de présence des positrons dans UO_2 pour plusieurs énergies incidentes (b) _____ *85*
Figure 3-8: Représentation du spectre typique émis lors de l'analyse PAS et des paramètres S et W _____ *85*
Figure 3-9 : Variation typique de l'origine du signal mesuré en fonction de l'énergie des positrons incidents pour un échantillon implanté puis recuit. _____ *87*
Figure 3-10 : Evolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positrons incidents et de S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} pour un échantillon poli puis recuit à 1000°C et pour un échantillon poli recuit à 1000°C puis à 1600°C sous Ar+ 5% H_2 _____ *88*
Figure 3-11: Profil de la couche de défauts utilisée pour l'ajustement de l'échantillon poli recuit à 1000 °C pendant 10 h _____ *89*

Figure 3-12: Profils de concentration de xénon (échelle de gauche) et de défauts (échelle de droite) induits par l'implantation de $^{136}Xe^{2+}$ à 800 keV à la fluence de 10^{16} Xe.cm^{-2} calculés par le logiciel SRIM [ZIEGLER 1985] _____ *90*
Figure 3-13 : Taux de pulvérisation de la surface d'UO_2 induit par l'implantation d'ions Xe de 800keV calculé par le logiciel SRIM. Seuls les atomes ayant une énergie supérieure à 2,7 eV peuvent être pulvérisés. _____ *91*
Figure 3-14: Spectres XPS des bandes $U4f_{5/2}$ et $U4f_{7/2}$ et des satellites obtenus sur de l'UO_2 non oxydé par Santos et al [SANTOS 2004] et sur un échantillon recuit à 1000°C pendant 10 h. _____ *92*
Figure 3-15: (a) Fonction d'excitation de la réaction $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$ mesurée à un angle de détection de 172° [CHEVARIER 1988]. (b) Spectre NBS obtenu sur un échantillon poli et recuit à 1000°C sous vide secondaire _____ *93*
Figure 3-16 : Comparaison des signaux oxygène mesurés par NBS sur un échantillon recuit à 1000°C sous vide et un échantillon tel qu'implanté _____ *94*
Figure 3-17 Cliché MET obtenu sur l'échantillon Gh. Les profils de concentration en Xe (en noir) et de défauts (en rouge) simulés par SRIM sont aussi représentés à droite du cliché pour indiquer la zone d'implantation du xénon. _____ *95*
Figure 3-18 : Cartographie STEM obtenu à l'aide du détecteur HAADF sur un échantillon Gh _____ *96*
Figure 3-19 : Nombre de dpa par fraction atomique de xénon en fonction de la profondeur _____ *97*
Figure 3-20: Fraction d'atomes d'uranium déplacés dans des échantillons monocristallins en fonction de la profondeur pour des implantations de xénon à 470 keV réalisés à différentes fluences [GARRIDO 2008] _____ *97*
Figure 3-21: Spectres Raman obtenus sur (a) des échantillons du lot G implanté à 10^{16} Xe.cm^{-2} et non implanté. (b) sur un échantillon irradié avec des alpha de 26 MeV et un échantillon de U_4O_9 [GUIMBRETIERE 2012] _____ *99*
Figure 3-22: Evolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie (gauche) et en fonction du paramètre W/W_{bulk} (droite) pour différents échantillons implantés. _____ *100*
Figure 3-23 : Représentation du SIMS IMS 6f de CAMECA utilisé, en séparant la colonne primaire, responsable de l'abrasion (en bas à droite), et la partie spectrométrie responsable de la détection des ions secondaires émis (en bas à gauche) _____ *103*
Figure 3-24 : Spectre des masses 136 correspondant au $^{136}Xe^{+}$ et 254 correspondant à l'ion polynucléaire $^{238}U^{16}O^{+}$. Les fenêtres en énergie utilisées pour la détection de chacun des ions sont figurées en hachurés. _____ *104*
Figure 3-25: Chronogramme obtenu lors d'une analyse SIMS présentant les signaux de ^{136}Xe (en noir) et de $^{238}U^{16}O$ (en rouge) _____ *105*
Figure 3-26: Images obtenues par interférométrie d'un cratère après abrasion SIMS sur un échantillon à petits grains(a) et à gros grains (b). La partie centrale, d'où proviennent les ions détectés, est différenciée au centre du cratère. ____ *105*
Figure 3-27: (a) Comparaison de différents profils de concentration de xénon obtenus sur un échantillon Gb, (b) Intensités du signal $^{238}U^{16}O^{+}$ mesurées sur le même échantillon Gb. _____ *107*
Figure 3-28: Schéma explicatif de l'origine de la dissymétrie des profils induite par des vitesses d'abrasion différentes dans la zone analysée. (a) profil de concentration et profondeur abrasées pendant le même cycle dans différents grains ; (b) signal total détecté en SIMS et signal émis par chacun des grains _____ *108*
Figure 3-29 : Représentation schématique du concept de calcul des poids statistiques des profondeurs à différents temps d'analyse pour un échantillon ne comportant qu'un seul grain dans la zone d'analyse. _____ *110*
Figure 3-30: Représentation schématique du concept de calcul des poids statistiques des profondeurs à différents temps d'analyse pour un échantillon comportant plusieurs grains dans la zone d'analyse. _____ *111*
Figure 3-31 : Profils de concentration de xénon obtenus à l'aide du logiciel SDPA sur (a) un échantillon Gb et (b) un échantillon Pb. _____ *114*
Figure 3-32: Profil moyen et ajustement gaussien du profil obtenu sur un échantillon, a) Pb et b) Gb _____ *115*
Figure 3-33 : Ajustement maximum et minimum afin de trouver les valeurs maximum et minimum des paramètres d'ajustement des profils. _____ *115*
Figure 4-1: Fraction de gaz relâché lors de recuits à différentes températures pour des pastilles d'UO_2 préalablement irradiées jusqu'au taux de combustion de 25 GWj.tM^{-1} [ZACHARIE 1998-2]. _____ *118*
Figure 4-2: Protocole expérimental mis en place pour élaborer et caractériser les échantillons de références _____ *119*
Figure 4-3 : Evolution des profils de concentration de xénon obtenus sur des échantillons implantés à la fluence de 10^{15} Xe.cm^{-2} à $T_{ambiante}$ et à 600°C suite aux recuits à 1400 °C et à 1600 °C pour des échantillons à gros grains et à petits grains _____ *120*

Figure 4-4 : Evolution des profils de concentration de xénon obtenus sur des échantillons implantés à la fluence de 10^{16} Xe.cm^{-2} à $T_{ambiante}$ et à 600°C suite aux recuits à 1400 °C et à 1600 °C pour des échantillons à gros grains et à petits grains 122
Figure 4-5 : Méthodologie adoptée pour déterminer les coefficients de migration du xénon dans UO_2 124
Figure 4-6: Evolutions du rapport O/U en fonction de la profondeur, déduits des analyses NBS sur des échantillons Ph recuits à différentes températures. 127
Figure 4-7: Evolution du paramètre L_{bulk} en fonction du temps et de la température de recuit 128
Figure 4-8 : Spectres Raman obtenus sur des échantillons à petits grains tels qu'implantés, recuits à 1400°C pendant 32 h et à 1600 °C pendant 16 h. Le spectre obtenu par Guimbretière et al. [GUIMBRETIERE 2012] sur un échantillon d'U_4O_9 est aussi présenté pour comparaison 129
Figure 4-9 : Clichés MET sous-focalisé et sur-focalisé obtenus sur un échantillon Gh recuit à 1400 °C pendant 32 h. Les profils de défauts (en rouge) et de concentration de xénon (en noir) calculés à l'aide du logiciel SRIM sont aussi représentés (à droite des clichés). La variation de l'intensité d'électrons sur une distance de 15 nm, traversant une bulle, est aussi représentée à gauche. 130
Figure 4-10 : Clichés MET sous-focalisé et sur-focalisé obtenus sur un échantillon Gh recuit à 1600°C pendant 12 h. Les profils de défauts (en rouge) et de concentration de xénon (en noir) calculés à l'aide du logiciel SRIM ont été accolés (à droite des clichés). 131
Figure 4-11 : Cartographie STEM d'un échantillon Gh recuit à 1600°C pendant 12 h 132
Figure 4-12: Cliché MET obtenu en STEM (a) ou en imagerie classique sous focalisé (b) sur un échantillon Gb recuit à 1600°C pendant 16 h. Les profils de défauts (en rouge) et de xénon (en noir) calculés à l'aide du logiciel SRIM ont été juxtaposés (à droite des clichés). 132
Figure 4-13 : Densité de bulles observées en fonction de la concentration de xénon présent dans l'échantillon [MICHEL 2012-2] 133
Figure 4-14 : Evolution du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positons incident et de S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} pour des échantillons Ph recuits à (a-b) 1400 °C ou (c-d) 1600 °C. 135
Figure 4-15 : Evolutions du paramètre S/S_{bulk} en fonction de l'énergie des positons incidents (a) et de S/S_{bulk} en fonction de W/W_{bulk} (b) pour des échantillons Pb, et des échantillons Gh 137
Figure 4-16 : Schématisation ds différents mécanismes pouvant conduire à un relâchement par bouffée : la formation de craquelures (observé en a) sur un cliché MET obtenu à partir de l'échantillon Gh recuit 8 h), ou une oxydation localisée (mesuré par He et al. [He 2010] et présenté en b), ou par l'augmentation de la surface libre 139
Figure 4-17 : Comparaison des coefficients de diffusion obtenus dans la littérature avec les limites supérieures déterminées à partir de l'évolution des profils de concentration d'échantillons recuits à 1400 °C et 1600 °C. 139
Figure 4-18 Cliché MET d'un échantillon irradié à 1GWj.tU^{-1} à $T_{ambiante}$ puis recuit 1400°C 1h. [CHKUSELI 1993] 140
Figure 4-19: Comparaison des clichés MET et des zones de défauts déterminées par PAS pour les échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} (a) recuits à 1600°C pendant 8h (traits pleins bleus) et 16h (traits pointillés) et (b) 1400°C recuit pendant 32 h (traits pleins bleus). Les profils de défauts calculés par SRIM ont été ajoutés en rouge. 141
Figure 4-20: Représentation schématique du modèle que nous proposons pour expliquer la répartition des bulles dans les échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} 143
Figure 5-1: Méthodologie utilisée pour étudier l'impact de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 146
Figure 5-2: Diagramme d'Arrhenius de diffusion du xénon dans UO_2 sous irradiation en réacteur déterminé par Turnbull et al. [TURNBULL 1982]. Les températures d'irradiation de notre étude ont été ajoutées sur le graphique. 147
Figure 5-3: Cellule d'irradiation : (a) représentation schématique, (b) photographie 148
Figure 5-4: Porte échantillons chauffant placé dans la cellule d'irradiation (a) vue générale, (b) vue des échantillons en cours d'expérience 149
Figure 5-5: Simulation SRIM des profils de concentration et de l'endommagement créé par l'implantation de xénon à la fluence de 10^{15} Xe.cm^{-2} et par des ions argon à la fluence de 3,5x10^{16} Ar.cm^{-2} 150
Figure 5-6: schéma de l'accélérateur Tandem de l'IPNO [TANDEM 2012] 150
Figure 5-7 : (a) schéma de l'installation de la cellule d'irradiation sur la voie 410 du Tandem accélérateur (b) Photo de la cellule d'irradiation au Tandem d'Orsay 151

Figure 5-8 : Simulation SRIM des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire de UO_2 pour les ions iodes de 182 MeV et 152 MeV en fonction de la profondeur. Le profil de concentration des ions iode pour ces deux énergies est aussi indiqué _ 152
Figure 5-9: Evolution des profils de concentration d'échantillons du lot Pb irradiés avec des ions argon de 800 keV à la fluence de 3,5x10^{16} Ar.cm^{-2} _____ 153
Figure 5-10 : Spectres Raman obtenus sur des échantillons Gb irradiés avec des ions argon de 800 keV_____ 154
Figure 5-11 : Cliché MET sous focalisé obtenu sur un échantillon Pb irradié à 1000°C avec des ions argon de 800 keV. Les profils de concentration en xénon et argon ainsi que les profils de défauts calculés par SRIM ont été ajustés à l'image MET _____ 155
Figure 5-12 : Cliché STEM de l' échantillon Pb irradié avec des ions argon à la fluence de 3,5x10^{15} Ar.cm^{-2} à 1000 °C__ 155
Figure 5-13: Variation de l'intensité du faisceau mesurée en fonction du temps pour deux séries d'analyses. Les flèches indiquent les changements de feuille. _____ 157
Figure 5-14: Evolution des profils de xénon sur des échantillons irradiés avec de l'iode de 152 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} (a) lot Gh , (b) lot Pb _____ 158
Figure 5-15: Spectres Raman obtenus suite à des irradiations avec des ions iodes de 152MeV sur des échantillons (a) Gh, (b) Pb _____ 159
Figure 5-16 : Spectres PAS montrant l'évolution des paramètres $S/S_{bulk}(E)$ et S/S_{bulk} (W/W_{bulk}) pour les échantillons Pb et Gh irradiés avec des ions iode de 152 MeV à 600 °C et à 1000°C _____ 160
Figure 5-17: Evolution des profils de xénon des échantillons irradiés avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} (a) pour le lot Gb (b) pour le lot Pb_____ 162
Figure 5-18: Evolution des profils de xénon des échantillons du lot Ph irradiés avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} _____ 162
Figure 5-19: Evolution des spectres Raman en fonction de la température d'irradiation avec des ions iode de 182 MeV à la fluence de 10^{15} I.cm^{-2} (a) pour le lot Ph, (b) pour le lot Gb _____ 163
Figure 5-20: Clichés MET obtenus sur un échantillon Ph irradié avec des ions iode de 182 MeV à 1000°C (a) en mode sous-focalisé, (b) en analyse STEM à l'aide d'un détecteur HAADF_____ 164
Figure 5-21: Cliché STEM réalisé à l'aide du détecteur HAADF a faible grossissement _____ 165
Figure 5-22: (a) Cliché MET de l'échantillon Ph irradié par des ions iodes de 182 MeV. (b) Agrandissement haute résolution de la zone encadrée sur le cliché (a) et (c) clichés de diffraction obtenus dans différentes zones définies sur le cliché (b)_____ 166
Figure 5-23: Clichés MET obtenus sur l'échantillon Ph irradié avec des ions iode de 182 MeV à 600°C observé en (a) MET sous focalisé (b) STEM avec un détecteur HAADF _____ 166
Figure 5-24 : Clichés MET obtenus sur l'échantillon Ph irradié avec des ions iode de 182 MeV à 15 °C observé en (a) MET focalisé (b) STEM avec un détecteur HAADF _____ 167
Figure 5-25: Méthodologie appliquée pour simuler l'évolution des profils de concentration lors des irradiations avec des ions iode de 182 MeV_____ 169
Figure 5-26: Ajustement des profils de concentration d'échantillons irradiés avec des ions iode de 182 MeV (a) du lot Gb (b) du lot Ph _____ 170
Figure 5-27 : Evolution de la température en fonction de la distance par rapport au passage d'un ion iode de 182 MeV pour des échantillons chauffés à (a) 600 °C (b) 1000 °C _____ 172
Figure 5-28 : Probabilité de remise en solution d'un atome de xénon hors de la bulle originale en fonction de l'énergie du PKA [SCHWEN 2009]. En rouge, figurent les probabilités de remise en solution correspondant à nos conditions expérimentales. _____ 174
Figure 5-29: Comparaison des coefficients de diffusion observés dans nos expériences à ceux déterminés en réacteur par Turnbull et al. [TRUNBULL 1982] _____ 175
Figure 5-30 : Mécanismes possibles de migration assistés par l'irradiation impliquant des lacunes. _____ 176

Figure A-1: Représentation schématique de la spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford 181
Figure B-1: fenêtre d'accueil du logiciel SDPA 183
Figure B-2: Fenêtre permettant la réécriture des fichiers SIMS 184

Figure B-3 : Fenêtre permettant la réécriture du fichier interférométrie 185
Figure B-4: Fenêtre permettant le choix des fichiers permettant la déconvolution 186
Figure B-5: Fenêtre de choix des options de déconvolution 187
Figure B-6 : Fenêtre présentant (a) la profondeur p_{max} choisi, (b) la matrice H de conversion calculée, (c) le chronogramme mesuré en SIMS, (d) le profil après déconvolution. 188
Figure E-1 Libre parcours moyen des électrons en fonction de l'énergie du gap de différents matériaux étudié [QUENTIN 2010] 196

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Quelques gestions du combustible utilisées dans les centrales françaises [E-DEN 2008] _____ *27*
Tableau 1-2 : Energie directement produite par la fission de (^{235}U+n) [METIVIER 2006] _____ *29*
Tableau 1-3 : Energies retardées issues de la fission de (^{235}U+n) [METIVIER 2006] _____ *29*
Tableau 1-4 : fraction des produits de fission (en pourcentage des produits de fission générées) calculée à l'aide du logiciel CATACOMB [VALIN 1999] _____ *31*
Tableau 1-5: Rendements de fission cumulés des différents isotopes de krypton et de xénon induits par les fissions de l'^{235}U et du ^{239}Pu [BLAIR 2008]. _____ *32*
Tableau 2-1: Energies de formation et charges des défauts ponctuels dans UO_2 stœchiométrique _____ *39*
Tableau 2-2: Energies de formation d'amas de défauts ponctuels dans UO_2 stœchiométrique _____ *39*
Tableau 2-3: Températures de recuit des défauts ponctuels dans la matrice UO_2 _____ *42*
Tableau 2-4 : Conditions de recuits, potentiel d'oxygène et rapport O/U dans différentes expériences _____ *49*
Tableau 2-5: Récapitulatif des différents coefficients de diffusion apparents du xénon dans UO_2 obtenus dans la littérature. La dernière colonne donne le rayon moyen utilisé pour calculer le coefficient de diffusion apparent _____ *66*
Tableau 3-1 : Principales impuretés présentes dans les échantillons du lot G et du lot P (en µg.gUO_2^{-1}) [DELAFOY 2010] *79*
Tableau 3-2 : Densité des pastilles après frittage et évolution de la densité lors de recuit de 24 h à 1700 °C [DELAFOY 2010] _____ *79*
Tableau 3-3 : Description des différentes étapes du polissage des pastilles d'UO_2 au CSNSM _____ *81*
Tableau 3-4 : Paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT des données PAS sur un échantillon à petits grains poli puis recuit à 1000 °C et un échantillon poli puis recuit à 1000 °C 10 h et à 1600 °C 4 h. _____ *88*
Tableau 3-5 : Nomenclature des échantillons implantés _____ *91*
Tableau 3-6 : Paramètre d'ajustement obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT des données PAS obtenues sur des échantillons tels qu'implantés. Les défauts simulés par SRIM sont aussi présentés. _____ *101*
Tableau 4-1 : Conditions de recuits de chacun des lots d'échantillon. _____ *119*
Tableau 4-2 : Diminution des aires observées sur les profils des échantillons implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} et recuits à 1600 °C _____ *121*
Tableau 4-3 : Relâchement observé sur les profils obtenus sur des échantillons implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} recuits à 1600 °C _____ *123*
Tableau 4-4 : Relations permettant de déterminer les coefficients de diffusion D, de relâchement k, la vitesse de transport <v> et les incertitudes associées (ΔD, Δk et Δ<v>) _____ *125*
Tableau 4-5 : Valeurs limites obtenues sur les vitesses de transport et les coefficients de diffusion sur les échantillons recuits à 1400 °C pendant 32 h et à 1600 °C pendant 16 h _____ *125*
Tableau 4-6 : Coefficients de relâchement k calculés pour différents échantillons d'UO_2. Les valeurs i et f indiquent la durée de recuit ayant conduit respectivement au profil initial et final _____ *126*
Tableau 4-7 : Caractéristiques des différentes zones observées sur les clichés MET des échantillons Gh recuit à 1600 °C 12 h, à 1400 °C 32h et Gb recuit à 1600 °C 16 h _____ *133*
Tableau 4-8 : Paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT à partir de données PAS mesurées sur les échantillons Ph après recuits à 1400°C et à 1600°C _____ *135*
Tableau 4-9 : Paramètres d'ajustements obtenus à l'aide du logiciel VEPFIT à partir de données PAS mesurées sur des échantillons Pb, et des échantillons Gh _____ *137*
Tableau 5-1 : Récapitulatif des différentes analyses réalisées suite aux irradiations _____ *146*
Tableau 5-2 : Nomenclature utilisée pour caractériser la taille de grain et la fluence d'implantation des échantillons _ *147*
Tableau 5-3 : Résumé des conditions d'irradiation des échantillons _____ *153*
Tableau 5-4 : Paramètres d'ajustements donnés par le logiciel VEPFIT pour les données PAS obtenues sur les échantillons à Ph et Gb irradiés avec des ions iode de 152 MeV à 600 °C et 1000 °C _____ *160*

Tableau C-1: Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petit grains implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1400°C 189
Tableau C-2 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1600°C 189
Tableau C-3 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{15} Xe.cm^{-2} à 600°C recuit à 1600°C..... 189
Tableau C-4 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1400°C 189
Tableau C-5: Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 15 °C recuit à 1600°C..... 190
Tableau C-6 : Paramètres d'ajustement gaussien des profils de concentration de xénon pour les échantillons à gros grains et à petits grains implantés à 10^{16} Xe.cm^{-2} à 600 °C recuit à 1600°C..... 190