



HAL
open science

Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d'uranium

Tayeb Belhabib

► **To cite this version:**

Tayeb Belhabib. Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d'uranium. Autre. Université d'Orléans, 2012. Français. NNT : 2012ORLE2071 . tel-00831705

HAL Id: tel-00831705

<https://theses.hal.science/tel-00831705>

Submitted on 7 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.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



***ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA
TERRE ET DE L'UNIVERS***

LABORATOIRE CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :

Tayeb BELHABIB

soutenue le : **18 décembre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : **Chimie**

**Comportement thermique des défauts lacunaires
induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde
d'uranium**

THÈSE dirigée par :

M.-F. BARTHE

Directrice de recherche, CEMHTI, CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

S. DONNELLY

Professeur à l'université de Huddersfield au Royaume Uni

R. KONING

Professeur à Institut des Transuraniens, Karlsruhe, Allemagne

JURY :

S. DONNELLY

Professeur à l'université de Huddersfield au Royaume Uni

R. KONING

Professeur à Institut des Transuraniens, Karlsruhe, Allemagne

M.-F. BARTHE

Directrice de recherche, CEMHTI, CNRS Orléans

F. GARRIDO

Chargé de recherche, HDR, CSNSM, CNRS Orsay

P. GARCIA

Docteur-Ingénieur, CEA Cadarache

C. CORBEL

Docteur-Ingénieur, LSI Palaiseau

P. DESGARDIN

Chargé de recherche, CEMHTI, CNRS Orléans

C. VALOT

Docteur-Ingénieur, CEA Cadarache

Remerciements

En arrivant au bout du chemin, je ne peux m'empêcher de penser à tous les bons moments que j'ai vécus au laboratoire sans omettre bien sur les difficultés rencontrées (notamment durant la rédaction de ce manuscrit). En profitant de cet espace qui m'était destiné, afin d'exprimer ma reconnaissance la plus profonde, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont fait partie de cette aventure de près ou de loin (au sens propre ou figuré d'ailleurs).

Mes premiers remerciements sont destinés aux porteurs du projet F-Bridge (**B**asic **R**esearch for **I**nnovative **F**uel **D**esign for **GEN** IV systems) en l'occurrence Carole VALOT. Sans leur financement, le rêve d'enfant de réaliser une thèse doctorat ne se serait jamais exaucé. Le budget alloué par la communauté européenne (Contrat N°211690), m'a permis d'effectuer des expériences dans différents laboratoires, de participer à des formations et de présenter mes travaux aussi bien en France qu'à l'étranger.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Marie-France BARTHE, ma directrice de thèse, pour m'avoir conseillé, encouragé et soutenu tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche, de m'avoir donné l'opportunité d'assister à plusieurs congrès internationaux et d'échanger avec des experts dans le domaine de recherche qui me passionne.

Mes remerciements s'adressent également à Pierre DESGARDIN, chargé de recherche au CEMHTI, qui a été la seconde personne liée à l'encadrement (officieux) de cette thèse. Il a été présent à chaque instant de la thèse et particulièrement lors des différentes difficultés rencontrées. Merci pour sa disponibilité, ses conseils avisés, et son encouragement. Je souhaite également remercier Thierry SAUVAGE (Ingénieur de recherche au CEMHTI) pour son implication dans l'encadrement de cette thèse, ses corrections nombreuses et très fournies ainsi que pour les longues et parfois vives discussions scientifiques.

Je remercie particulièrement Steve DONNELLY (Professeur à l'université de Huddersfield au Royaume Uni) et Rudy Koning (Professeur à Institut des Transuraniens) de rapporter ce mémoire. Je remercie également l'ensemble des membres du jury de leur participation à savoir Catherine CORBEL (Ingénieur CEA) et Philippe GARCIA (Ingénieur au CEA).

Mais mes remerciements ne se limitent pas aux membres du jury puisque cette thèse a été le fruit d'une collaboration entre le CEMHTI, le CSNSM et le CEA Cadarache. C'est pourquoi je remercie également Gaëlle CARLOT (Ingénieur au CEA), sans son aide mon travail n'aurait pas pu être mené, et Frédérico GARRIDO (Chargé de Recherche au CNRS), d'effectuer les implantations des échantillons et de sa large contribution à la quantification, à l'aide des simulations Monte-Carlo, les résultats expérimentaux de canalisation.

J'adresse de vifs remerciements à Stéphanie LECLERC pour sa contribution à la réalisation d'une partie des expériences de cette thèse. Pour leur aide et leurs précieux conseils lors de mes expériences de canalisation, je remercie chaleureusement Hassane ERRAMLI (Professeur à l'université de Marrakech) et Blandine COURTOIS (Ingénieur d'étude au CEMHTI).

Tout en restant dans le laboratoire, je n'oublie pas mes compagnons de bureau René BES et Moussa SIDIBE (qui nous a rejoint un peu plus tard). Cela a été formidable de partager votre bureau. J'ai également eu la chance de côtoyer El-Amin, Florian, Jacques et Yasmina et je les remercie pour l'ambiance chaleureuse notamment au moment du déjeuner. Une attention particulière à Michel SAILLARD avec qui j'ai toujours eu des discussions agréables et enrichissantes. Une petite pensée à tous les membres du CEMHTI Cyclotron, chacun d'eux a participé à faire de mon séjour au laboratoire, une expérience enrichissante dans une ambiance agréable.

J'ai gardé les meilleurs pour la fin, je remercie ma famille et plus particulièrement mes parents ainsi que mes frères et sœurs pour m'avoir suivi et encouragé durant toutes mes années d'études, pour m'avoir transmis les valeurs qui m'ont guidé jusqu'ici. Enfin, il est de notoriété publique que derrière chaque homme se trouve une femme d'exception. Un grand merci à mon épouse Nora pour sa patience, son soutien sans faille et sa présence à mes côtés dans les moments de joies et de difficultés. Elle m'a donné l'envie et la motivation pour mener à bien et jusqu'au bout ce travail. Cette thèse n'aurait sûrement pas abouti sans toi, c'est donc un peu la tienne et je te la dédie. Je n'oublierai jamais ta phrase magique «nous sommes une équipe qui gagne ».

Si toutefois, au hasard de la succession des mots, je venais à oublier quelqu'un, que cette personne sache que, bien plus qu'une fluctuation statistique, je la remercie tout autant, voire même davantage en acceptant une telle méprise.

Je dédie ce travail à ma merveilleuse grand-mère Yamina décédée durant ma thèse.

Merci à Tous.

Liste des acronymes

AM : Actinides Mineurs.

ARAMIS : Accélérateur d'ions tandem du laboratoire CSNSM d'Orsay.

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique.

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique.

CSNSM : Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, Orsay, IN2P3.

DB-PAS : Elargissement Doppler-Spectroscopie d'Annihilation de Positons.

DFT : Density Functional Theory, théorie utilisée dans le calcul ab initio.

DIADDHEM : DIspositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux.

EPR : European Pressurised Reactor.

F-BRIDGE : Basic Research for Innovative Fuel Design for GEN IV systems.

GGA : Generalized Gradient Approximation, méthode de calcul ab-initio basée sur la DFT.

InESS : L'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes.

IRAMAT : Institut de recherches sur les archéomatériaux, CNRS Orléans.

ITER : International Thermonuclear Experimental Reactor.

JANNUS : Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation.

LDA : Approximation de la Densité Locale.

LLCC : Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible, CEA Cadarache.

MATAV : Projet CEA sur le comportement des gaz de fission en réacteur.

McChasy : Monte Carlo CHAnneling SYmulations.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

MET : Microscopie Electronique à Transmission.

MOX : Combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium.

NRA/C : Analyses par Réactions Nucléaires en mode canalisé.

O.P.U : Polissage fin utilisant de la silice colloïdale (granulométrie 50 nm) comme abrasif.

PF : Produit de Fission.

PIPS : Planar Implanted Pure Silicon, type de détecteur de particules.

RBS/C : Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford en mode canalisé.

REP : Réacteur à Eau Pressurisé, Type de réacteur électronucléaire.

RESNRA : Logiciel de calcul de la résolution en profondeur en NRA, développé au CERI.

RIM : Modification d'une pastille de combustible nucléaire lors de son irradiation en réacteur.

SIMNRA : Logiciel de simulation d'analyses par faisceau d'ions.

SIMS : Spectrométrie de masse par abrasion ionique.

SRIM : Logiciel de simulation des interactions ions-matière.

TDS : Analyse du relâchement des gaz lors de recuits.

UNGG : Uranium Naturel Graphite-Gaz.

VDG : Accélérateur de particules de type Van De Graaf.

VEPFIT : Variable Energy Positron FIT.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre 1	10
I. Recherche bibliographique	10
I.1. Contexte scientifique de l'étude	11
I.1.1. Bref historique du nucléaire en France -----	11
I.1.2. Les réacteurs à fission génération IV -----	12
I.1.2.a. Réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz	15
I.1.2.b. Réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium.....	16
I.2. Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation	17
I.2.1. Propriétés du dioxyde d'uranium -----	18
I.2.1.a. Structure cristalline	18
I.2.1.b. Ecart à la stoechiométrie.....	19
I.2.2. Les défauts dans le dioxyde d'uranium -----	19
I.2.2.a. Energie de formation des défauts	23
I.2.2.b. Défauts natifs dans UO_2	24
I.2.2.c. Défauts induits par irradiations	26
I.2.2.d. Restauration thermique des défauts	30
I.2.3. Comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium -----	32
I.2.3.a. Sites d'incorporation	33
I.2.3.b. Diffusion des gaz	34
I.2.3.c. Formation et migration de bulles de gaz	37
I.2.4. Comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium -----	41
I.2.4.a. Localisation de He dans la maille cristalline de UO_2	41
I.2.4.b. Diffusion de l'hélium dans UO_2	43
I.2.4.c. Solubilité de l'hélium dans UO_2	46
I.2.4.d. Formation de bulles d'hélium et son relâchement	47
I.3. Conclusions	48
I.4. Les objectifs de la thèse	49
I.5. Bibliographie	52
Chapitre 2	56
II. Techniques expérimentales	56
II.1. Techniques d'analyses par faisceau d'ions	57
II.1.1. Pertes d'énergie -----	57
II.1.2. Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) -----	58
II.1.3. Analyse par réaction nucléaire (NRA) -----	61
II.1.4. Caractérisation de l'hélium avec le dispositif DIADDHEM -----	62
II.1.4.a. Mesures de la désorption de He	63
II.1.4.b. Profils d'hélium en profondeur.....	64
II.1.5. Technique de canalisation -----	65
II.1.5.a. Principe.....	65
II.1.5.b. Conditions de canalisation.....	67
II.1.5.c. Rendement de canalisation	69

II.1.5.d. Procédures expérimentales	70
II.1.6. Quantifications des résultats expérimentaux	77
II.2. La spectroscopie d'annihilation de positons	79
II.2.1. Emission et interactions des positons avec les solides	79
II.2.1.a. Source de positons	79
II.2.1.b. Positons lents	80
II.2.2. Pénétration dans la matière	81
II.2.2.a. Thermalisation et diffusion	81
II.2.2.b. Profil d'implantation	82
II.2.2.c. Piégeage et dépiégeage des positons dans les défauts	82
II.2.2.d. Annihilation de paires e^+e^-	83
II.2.3. Effet Doppler	84
II.2.4. Mesure de l'élargissement Doppler	85
II.2.4.a. Chaîne d'acquisition	85
II.2.4.b. Analyse Vepfit pour les spectres Doppler	88
II.2.4.c. Dépouillements et interprétations des résultats	89
II.3. Conclusions du chapitre	91
II.4. Bibliographie	92
Chapitre 3	94
III. Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds	94
III.1. Introduction	95
III.2. Démarches et conditions expérimentales	95
III.2.1. Techniques de préparation des échantillons	95
III.2.1.a. Etat de surface observé par microscopie électronique à balayage	96
III.2.1.b. Caractérisation des échantillons vierges par PAS	97
III.2.2. Conditions d'implantation des ions iode et krypton	99
III.3. Défauts induits par implantations aux ions lourds	105
III.3.1. Analyses des disques tels que implantés	106
III.3.1.a. Evolution de S (E) et W (E)	106
III.3.1.b. Evolution de S en fonction de W	108
III.3.2. Discussions des résultats	109
III.3.2.a. Distribution des défauts d'implantation en profondeur	109
III.3.2.b. Nature des défauts après implantation.....	111
III.3.3. Conclusion	113
III.4. Evolution thermique des défauts lacunaires	113
III.4.1. Comportement en température des défauts induits par les ions iode	114
III.4.1.a. Stades de recuits des défauts induits par iode.....	114
III.4.1.b. Discussions des stades de recuit.....	119
III.4.1.c. Effet de la fluence sur les stades de recuit	125
III.4.1.d. Résumé	128
III.4.2. Evolution des défauts induits par krypton	130
III.4.2.a. Effet de la température de recuit	132
III.4.2.b. Effet de la durée de recuit	136
III.4.2.c. Effet de la fluence d'implantation	139
III.4.2.d. Résumé	142
III.5. Conclusions du chapitre	143

III.6. Bibliographie.....	145
Chapitre 4.....	147
IV. Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts.....	147
IV.1. Introduction	148
IV.2. Conditions expérimentales.....	149
IV.2.1. Préparations des UO₂.....	149
IV.2.2. Conditions d'implantation.....	149
IV.2.3. Effet de la température d'implantation d'hélium.....	153
IV.2.3.a. Etude des défauts induits par l'hélium	153
IV.2.3.b. Distribution de l'hélium en profondeur.....	154
IV.2.3.c. Discussions.....	155
IV.3. Localisation de l'hélium dans la matrice UO₂.....	156
IV.3.1. Conditions d'analyse par faisceau d'ions.....	156
IV.3.2. Localisation de l'hélium après implantation.....	158
IV.3.2.a. Canalisation axiale	158
IV.3.2.b. Canalisation planaire.....	159
IV.3.2.c. Quantifications et interprétations des résultats.....	162
IV.3.3. Localisation de l'hélium après recuit.....	166
IV.3.3.a. Désorption de l'hélium en température	167
IV.3.3.b. Evolution en température de la position d'hélium	168
IV.3.3.c. Discussions.....	172
IV.3.4. Résumé.....	175
IV.4. Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium.....	175
IV.4.1. Restauration des sous-réseaux U et O.....	176
IV.4.1.a. Caractérisation d'un monocristal implanté.....	176
IV.4.1.b. Evolution de χ_{\min} en fonction de la température.....	178
IV.4.1.c. Quantification des résultats expérimentaux.....	179
IV.4.1.d. Résumé	181
IV.4.2. Etude des défauts lacunaires et leur évolution par PAS.....	182
IV.4.2.a. Caractérisation des disques tels qu'implantés	183
IV.4.2.b. Stades de recuits des défauts lacunaires	184
IV.4.2.c. Interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires	187
IV.4.3. Discussions.....	189
IV.4.3.a. Effet des joints de grains	189
IV.4.3.b. Evolution des défauts induit par l'hélium	190
IV.4.3.c. Interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires	194
IV.5. Conclusions du chapitre.....	196
IV.6. Bibliographie.....	198
Conclusion générale	200
Liste des figures	205
Liste des tableaux	213
Annexes.....	215

Introduction générale

L'énergie nucléaire reste une énergie incontournable en France à court terme, malgré les très grands moyens déployés pour exploiter d'autres sources d'énergie dites propres et basées sur l'utilisation des ressources naturelles renouvelables (soleil, vent, eau ...). Dans ce contexte où les aspects économique et politique interviennent grandement, les centrales nucléaires de demain (**Génération III, Génération IV, ITER**) doivent apporter des améliorations significatives en matière d'économie, de sûreté et permettre un développement durable par la minimisation de la production de déchets radioactifs et l'utilisation efficace des ressources en matière première.

La communauté internationale, représentée par une dizaine de pays, ont décidé de mettre en commun leurs efforts pour développer une nouvelle technologie de réacteur dite Génération IV. En effet, six filières de réacteurs ont été sélectionnées et font l'objet de recherches et développements. Cette nouvelle famille de centrale nucléaire permettra d'améliorer le rendement en énergie et de diminuer la quantité de déchets radiotoxiques par l'élimination des actinides mineurs au cœur du réacteur. Néanmoins, les matériaux, en général, et le combustible, en particulier, seront soumis à des conditions sévères, du fait des hautes températures envisagées dans certains concepts de réacteurs, et à cause de l'irradiation par le haut flux de neutrons envisagés dans d'autres. De plus, le combustible subira d'importantes modifications chimiques et structurales dues à la génération de produits de fission (krypton, xénon, iode et ...etc). Par conséquent, le problème technologique majeur à résoudre avant la mise en service de tels réacteurs passe d'abord par une sélection appropriée des matériaux et notamment des combustibles, qui seront capables de résister à ces conditions extrêmes.

Le choix des combustibles est très varié et diversifié, nous pouvons citer par exemple : les carbures d'uranium et/ou de plutonium, nitrure d'uranium et/ou plutonium, le MOX « Mixed Oxide Fuel », et ainsi que le dioxyde d'uranium. Les oxydes constituent une voie potentielle car ils ont été largement étudiés ces soixante dernières années, et beaucoup d'informations ont été recueillies. Il faut rappeler que l' UO_2 est le combustible le plus utilisé dans les centrales nucléaires actuelles. Des solutions ont été proposées pour la gestion des déchets nucléaires, à savoir un entreposage de longue durée ou un stockage direct en couche géologique profonde et un retraitement est actuellement opérationnel pour certaines catégories de déchets. Parmi les objectifs de la génération IV, il est envisagé de transmuter les actinides mineurs (Np, Am, Cm...) qui contribuent le plus à la toxicité radioactive des déchets sur le long terme. Dans ce concept il faudra introduire ces AM dans le combustible avec des teneurs importantes. Ces radio-isotopes (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{237}Np ...) émettent des rayonnements alpha lors de leur décroissance, ce qui conduit à une production de quantités importantes d'hélium dans le combustible. L'hélium provoque un désordre dans le réseau cristallin en déplaçant des atomes d'uranium et d'oxygène. Sa présence dans le dioxyde d'uranium en grande concentration peut mener à la formation de bulles, à son gonflement et par conséquent à sa fissuration. Ainsi, le relâchement des particules alpha joue un rôle important dans la stabilité

mécanique du matériau. La rétention de ces particules dépend de leurs positions dans le réseau cristallin. Afin de prévoir le comportement de l'UO₂, il est capital d'identifier les mécanismes qui régissent le comportement et la migration de l'hélium dans la matrice UO₂, et ça sera l'un des objectifs principaux de ces travaux de thèse qui s'attacheront aussi à étudier l'endommagement induit dans ce matériau par l'irradiation avec des ions lourds représentatifs des produits de fission (I, Kr).

Cette thèse est financée par le programme européen F-BRIDGE (FP7) en liaison étroite avec les programmes de recherche de base sur les céramiques nucléaire à la Division de l'Energie Nucléaire (projet MATAV). Le projet F-BRIDGE s'inscrit dans le cadre de la recherche fondamentale et d'innovation sur les combustibles et les matériaux de gainage des réacteurs nucléaires génération IV. Il regroupe plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, réalisés au sein d'une large collaboration de plusieurs laboratoires européens. L'un des objectifs de ce projet est d'obtenir des résultats qui permettront d'alimenter des codes de calculs afin de simuler à long terme le comportement macroscopique du combustible et des gaines sous irradiation. Dans ce projet sont donc réalisés des expériences à effets séparés qui permettent de déterminer les propriétés des espèces impliquées (gaz rares, PF, défauts, ...) dans l'évolution chimique et microstructurale de l'UO₂.

Le laboratoire « Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation » (CEMHTI) travaille depuis plusieurs années sur la thématique du comportement de l'UO₂ sous irradiation en collaboration avec le Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible du CEA. Il a mis en place une démarche expérimentale reposant sur des techniques de caractérisation fines. Les phénomènes étudiés concernent : les défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans l'UO₂ par spectroscopie d'annihilation de positons (thèse de H.LABRIM) d'une part et l'étude et la modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium par des techniques nucléaires (thèse G.MARTIN) d'autre part.

Ce manuscrit est divisé en quatre grands chapitres :

- ❑ Le premier chapitre concerne le contexte de l'étude et les caractéristiques d'un réacteur nucléaire génération IV. De plus, une recherche bibliographique a été effectuée sur le dioxyde d'uranium. Elle regroupe, dans ce premier chapitre, une synthèse des travaux de recherches théoriques et expérimentales effectuées sur le comportement de l'UO₂ sous irradiations. Les informations récoltées révèlent les connaissances qu'il faut encore approfondir et vont nous aider à comprendre et à interpréter les résultats expérimentaux obtenus.
- ❑ Le deuxième chapitre présente en détail les principales méthodes de caractérisation utilisées pour caractériser les échantillons d'UO₂. En effet, la spectroscopie d'élargissement Doppler a été utilisée pour caractériser les défauts induits dans l'UO₂ par les particules α et les ions lourds (iode et krypton). Les techniques d'analyse par faisceau d'ions (Rutherford Backscattering spectroscopy -RBS-, Nuclear Reaction Analysis -NRA-) en configuration de canalisation nous a permis d'étudier la

localisation des atomes d'hélium dans la maille cristalline de l' UO_2 et le désordre induit dans le cristal.

Les chapitres suivant présentent une synthèse des résultats expérimentaux

- ❑ Le troisième chapitre est dédié à l'étude des défauts lacunaires générés par l'implantation de krypton et d'iode dans le dioxyde d'uranium. Pour sonder ces défauts nous avons réalisé des implantations d'ions lourds à des énergies de l'ordre de quelques MeV et à différentes fluences. Les défauts induits ont été caractérisés par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) grâce à un accélérateur de positons lents couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler (DB-SPB). En outre, les échantillons ont été recuits et caractérisés à nouveau pour étudier l'évolution des défauts lacunaires en fonction de la température.
- ❑ Enfin, le quatrième chapitre porte sur l'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. L'étude de sa localisation dans la maille cristalline et celle de la restauration des sous-réseaux uranium et oxygène ont été réalisées à l'aide de la techniques NRA et RBS en canalisation. Les résultats obtenus ont été quantifiés et interprétés grâce à la simulation par McChasy. L'étude des défauts lacunaires induits par les implantations d'hélium et les stades de leur recuit a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'annihilation de positons. Cette technique a aussi été utilisée dans le cas de l'étude de l'interaction d'hélium avec les défauts lacunaires induits par les irradiations aux ions iode.

Ces quatre chapitres sont suivis d'une conclusion générale ayant pour objectif de synthétiser les points les plus importants et les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse et se termine en proposant des perspectives à ce travail.

Chapitre 1

I. Recherche bibliographique

I.1. Contexte scientifique de l'étude

I.1.1. Bref historique du nucléaire en France

I.1.2. Les réacteurs à fission génération IV

I.2. Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

I.2.1. Propriétés du dioxyde d'uranium

I.2.2. Les défauts dans le dioxyde d'uranium

I.2.3. Comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium

I.2.4. Comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium

I.3. Conclusions

I.4. Les objectifs de la thèse

I.5. Bibliographie

Recherche bibliographique

Ce chapitre est dédié à la description du contexte scientifique et à la justification de la thèse. Il introduira un bref historique sur les générations de centrale nucléaire et le rôle de la recherche dans le développement de la future génération. En outre, une recherche bibliographique, ciblée sur le dioxyde d'uranium, a été effectuée dans l'objectif de dresser un état des connaissances sur les problématiques étudiées dans ce travail liées et de rassembler les informations nécessaires pour la compréhension et l'interprétation des résultats obtenus durant cette thèse. Les informations recueillies dans la littérature concernent principalement : les défauts natifs, les défauts d'irradiation dus aux particules α et aux produits de fission (Iode, Krypton), l'identification des paramètres liés à l'endommagement de l' UO_2 , en fonction de la nature et de la fluence des particules implantées, les mécanismes de migration des espèces et ainsi que de la formation de bulles et le relâchement des gaz.

I.1. Contexte scientifique de l'étude

I.1.1. Bref historique du nucléaire en France

Depuis leur création, les réacteurs nucléaires à fission n'ont cessé d'évoluer (voir **Figure I.1**), de gagner en performance, d'intégrer en continu le fruit d'innovations technologiques et de la recherche scientifique. En France, la première génération de ces réacteurs, appelée « Uranium Naturel Graphite-Gaz (UNGG) », a été développée dans les années soixante [1]. Son combustible est constitué de l'uranium naturel sous forme métallique, son modérateur est à base de graphite et le refroidissement se fait à l'aide du dioxyde de carbone CO_2 . Mais il s'avère que cette conception ne présente pas que des avantages : outre la pureté du graphite exigée et la complexité du chargement du combustible, un réacteur UNGG est plus volumineux et plus coûteux qu'un réacteur fonctionnant avec de l'uranium enrichi et de l'eau. La filière sera abandonnée au début des années 70 et sera remplacée par celles des réacteurs à eau sous pression (REP). La mise en service du premier REP en 1977 à Fessenheim marque l'avènement en France de la deuxième génération de réacteurs nucléaires.

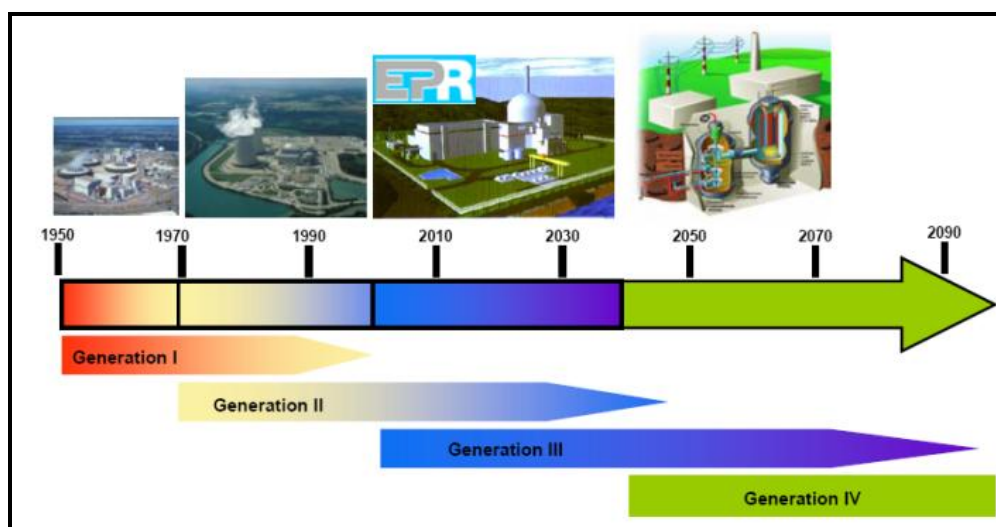


Figure I.1 : L'évolution de la technologie des installations nucléaires depuis les années cinquante [2].

Les REP utilisent principalement le dioxyde d'uranium, enrichi à 3-5 % en ^{235}U selon les pays, comme combustible et l'eau comme caloporteur et modérateur. Des améliorations continues ont été apportées aussi bien sur les combustibles dont en particulier la mise en œuvre du MOX « Mixed Oxide Fuel » [3], les matériaux utilisés comme gainage de la matière fissile, les fluides dans les échangeurs thermiques, les modes de conduite des réacteurs et la sûreté. Ces progrès sont acquis grâce à la recherche expérimentale et aux outils de simulation qui ont permis d'améliorer la compréhension à l'échelle macroscopique du comportement des matériaux, durant leur utilisation, en condition normale ou accidentelle. Outre les acquis technologiques, la communauté scientifique aura tiré parti de cette avancée pour conduire de nouvelles recherches un peu plus fondamentales qui permettent de préparer l'avenir.

Les chercheurs travaillaient depuis des années pour améliorer la compétitivité et la durée de vie des réacteurs de deuxième génération, ils ont également affiné leurs travaux pour le développement des réacteurs de troisième génération, comme l'EPR (European Pressurized water Reactor). La première centrale de ce genre en France est en construction à Flamanville, et la mise en service est prévue en 2013. Le réacteur EPR est conçu selon le même principe que les précédents réacteurs à eau pressurisée et il a pour objectif d'améliorer la rentabilité économique et notamment la sûreté. L'EPR possédera un meilleur rendement de conversion de la chaleur en électricité et permettra d'extraire plus d'énergie d'une même quantité de combustible et de recycler notamment le plutonium (Pu est utilisé comme matière fissile). Un peu plus puissant (1600 MW) [4] que les réacteurs de la deuxième génération (de 900 à 1450 MW) [5], l'EPR bénéficiera aussi des dernières avancées de la recherche dans le domaine de la sûreté réduisant encore le risque, déjà très faible, qu'un accident nucléaire grave ne survienne. Malgré ces avancées technologiques, les réacteurs deuxième et troisième génération génèrent et généreront une grande quantité de déchets nucléaires hautement toxiques (produits de fission, actinides mineurs) qui nécessite une gestion très coûteuse et un stockage à long terme qui peut durer une dizaine de milliers d'année et voire plus [6]. En plus de ce problème de radiotoxicité, les ressources naturelles en uranium et donc en particulier la matière fissile ^{235}U s'épuisent au fil du temps. Les chercheurs ont commencé à réfléchir à l'avenir et au développement de la nouvelle génération plus performantes et plus propres.

I.1.2. Les réacteurs à fission génération IV

La quatrième génération de réacteurs nucléaires est celle des systèmes du futur, qui succéderont, à terme, aux réacteurs de type EPR de troisième génération. Elle fait l'objet d'innovations et de développements importants, tant du point de vue du réacteur que du cycle du combustible. Le forum international Génération IV, constitué de treize partenaires (Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Corée du Sud, Etats-Unis, France, Japon, Royaume-Uni, Suisse, Russie et la commission européenne [2]), a sélectionné six concepts de systèmes nucléaires de génération IV (voir **Tableau I.1**). Trois éléments essentiels permettent de les caractériser : le combustible, le modérateur, et le caloporteur. C'est la combinaison de ces trois éléments qui définit le type de filière à laquelle appartient une centrale nucléaire. Ces centrales devraient permettre des utilisations plus diversifiées (production d'électricité,

Recherche bibliographique

d'hydrogène, d'eau potable, de la chaleur) et apporter des avancées significatives en matière de [1] :

- ❑ **Durabilité** : c'est à dire économes des ressources naturelles (uranium) et respect de l'environnement (en minimisant la production de déchets en termes de radiotoxicité, masse, puissance résiduelle, etc...);
- ❑ **Economie** : aux plans du coût d'investissement par kWe (Kilowatt électriques) installé, du coût du combustible, du coût d'exploitation de l'installation et, par voie de conséquence, du coût de production par kWe qui doit être compétitif par rapport à celui des autres sources d'énergie;
- ❑ **Sûreté et fiabilité** : avec une recherche de progrès par rapport aux réacteurs actuels, et en éliminant autant que possible les besoins d'évacuation de population à l'extérieur du site, quelles que soient la cause et la gravité de l'accident;
- ❑ **Résistances vis-à-vis de la prolifération** : protection contre toutes agressions externes.

I. Réacteur à eau légère		
SCWR	Super Critical Water cooled Reactor Réacteur à caloporteur eau supercritique	Puissance : 1500 MWe Combustible : UO ₂ /UPuO ₂ Cycle du combustible : ouvert et fermé
II. Réacteur à très haute température refroidi au gaz		
VHTR	Very High Temperature gas cooled Reactor Réacteur thermique à caloporteur gaz à très haute température	Puissance : 600 MWe Combustible : billes UO ₂ /UC//PyC/SiC Cycle du combustible : ouvert
III. Réacteurs à neutrons rapides		
SFR	Sodium cooled Fast Reactor Réacteur rapide à caloporteur sodium	Puissance : 1000 – 5000 MWe Combustible : UPuO ₂ , UPuZr, UPuC, UPuN Cycle du combustible : fermé
GFR	Gas cooled Fast Reactor Réacteur rapide à caloporteur gaz	Puissance : 600 MWe Combustible : UPuC Cycle du combustible : fermé
LFR	Lead cooled Fast Reactor Réacteur rapide à caloporteur plomb	Puissance : 120 – 400 MWe Combustible : UPuN Cycle du combustible : fermé
IV. Réacteur à sels fondus		
MSR	Molten Fast Reactor réacteur à sels fondus	Puissance : 1000 MWe Combustible : sels de chlorure et fluore Cycle du combustible : fermé

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des 6 projets de réacteurs présélectionnés par le forum Génération IV [7].

Néanmoins, la mise en œuvre de ce type de réacteur, passe d'abord par une sélection appropriée des matériaux et notamment des combustibles pour chaque installation. Le choix doit être fait sur une large gamme de matériaux. Pour le cas des combustibles, le choix est très varié et diversifié, nous pouvons citer par exemple : les carbures d'uranium et/ou de

plutonium, nitrure d'uranium et/ou plutonium [2;8], un composé d'uranium et d'actinides mineurs, et ainsi que le dioxyde d'uranium. Ce dernier est un candidat potentiel car il a été largement étudié ces soixante dernières années, et beaucoup d'informations ont été recueillies. Il continuera également à alimenter les centrales nucléaires actuelles dont le fonctionnement de certaines d'entre elles continuera jusqu'en 2040. Les oxydes d'uranium et de plutonium sont candidats pour être utilisés dans différents types de réacteurs en particulier le GFR et SFR à neutrons rapides qui sont les options les plus étudiées en France.

Sur la **Figure I.2** sont résumées les conditions (température et dégâts d'irradiation) attendues durant le fonctionnement normal pour les six réacteurs, en comparaison à celles d'un réacteur à eau pressurisée. Alors que la température de fonctionnement de la plupart des réacteurs actuels est proche de 400°C, un nombre important de nouveaux réacteurs fonctionneront à des hautes températures qui peuvent dépasser les 800°C dans certains cas. Les flux neutroniques pourront être très intenses, et provoquer jusqu'à 200 déplacements par atome (dpa) dans les matériaux, tandis que pour les générations précédentes, cette valeur est inférieure à 75 dpa.

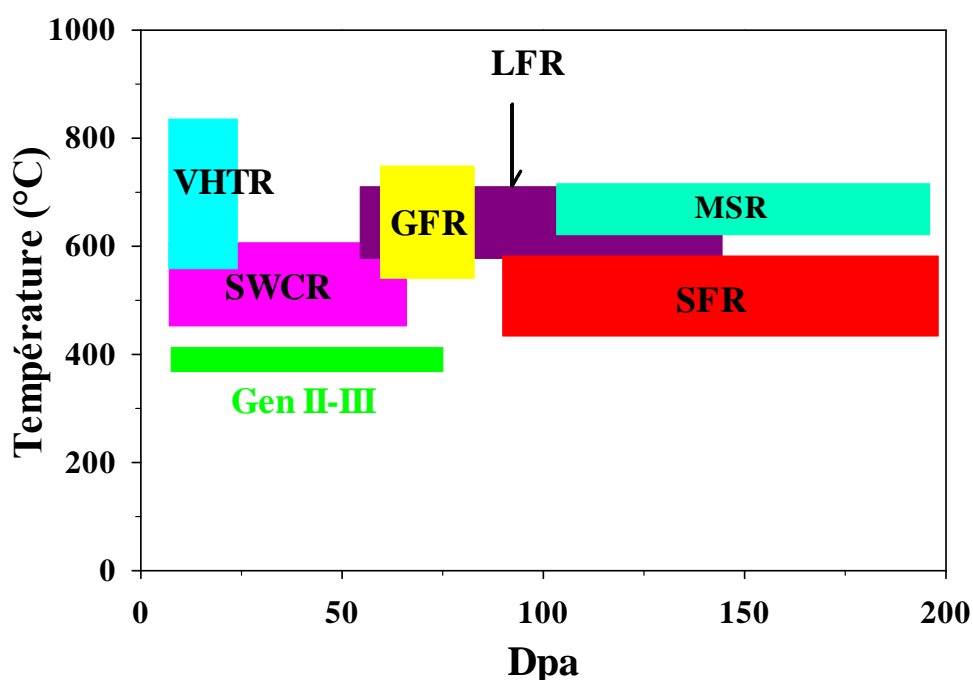


Figure I.2 : Les températures de fonctionnement et les dégâts attendus (en déplacements par atome, dpa) de la Génération IV par rapport aux générations précédentes [4].

Dans les nouvelles installations, comme d'ailleurs les anciennes, le combustible devra opérer dans des milieux corrosifs avec la présence des produits de fission (PF) et des particules alpha (α), générés respectivement par la fission des atomes d'uranium et la décroissance des actinides mineurs. La génération de ces espèces (PF, α) aggravera davantage l'endommagement et la dégradation des propriétés mécaniques du combustible (voir **Figure I.3**). Sous l'effet de la température, ces espèces peuvent diffuser et se précipiter pour former de bulles de gaz. La montée en pression de ces gaz pourra provoquer un gonflement du

Recherche bibliographique

combustible jusqu'à sa fissuration. Ainsi, le risque de relâchement des produits hautement toxiques devient très grand ce qui pourra malheureusement conduire à la contamination de l'environnement du combustible.

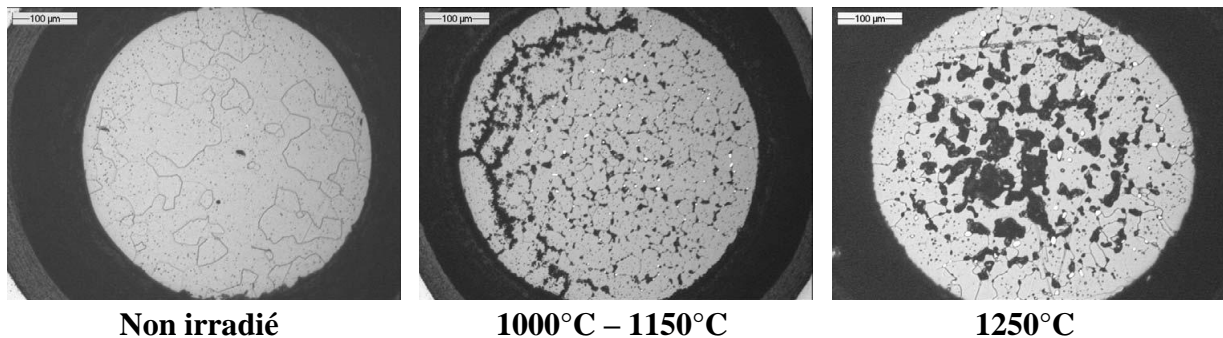


Figure I.3 : Exemples typique d'un noyau d'une particule TRISO. Pour une particule non irradiée (à gauche). Pour une particule irradiée à son périphérique (au centre)-Pour une particule irradiée à son centre (à droite) [9].

L'effort de la recherche aujourd'hui et dans les années à venir devrait se porter sur l'étude et la compréhension de l'évolution des combustibles dans ces nouvelles conditions, encore plus hostiles que celles constatées actuellement. Les questions auxquelles doivent répondre les scientifiques sont : quel sera l'état du combustible après son utilisation et durant la période du stockage? Quel est le rôle et l'apport de chaque paramètre (T° , PF , α , **Flux de neutrons,...**etc.) dans la dégradation des propriétés physiques du matériau. Une meilleure commande et prévision de l'effet de ces paramètres sur l'état du combustible est nécessaire avant la mise en service de tels réacteurs, sachant que la génération IV est sensée fonctionner pendant au moins 60 ans.

I.1.2.a. Réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz

Le GFR, dont l'architecture est schématisé sur la **Figure I.4**, représente l'une des filières les plus prometteuses visant à offrir une production énergétique performante et économique en faisant bénéficier des avantages d'un spectre neutronique rapides et d'un fonctionnement à haute température. La combinaison de ces deux caractéristiques nécessite des développements innovants notamment dans le domaine des matériaux. Ce réacteur devrait permettre d'incinérer des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue comme les actinides mineurs [10].

L'utilisation de neutrons rapides suppose l'absence de modérateur. Il devient nécessaire d'utiliser un caloporteur transparent aux neutrons. De par leur faible densité, certains gaz répondent particulièrement à ce critère. L'hélium qui est inerte chimiquement et qui s'active peu sous flux neutronique est le caloporteur envisagé pour les GFR. Cependant, un gaz n'évacue pas correctement la chaleur à cause de la faible densité qui le caractérise. Il faudra donc travailler sous haute pression (7 MPa) [11].

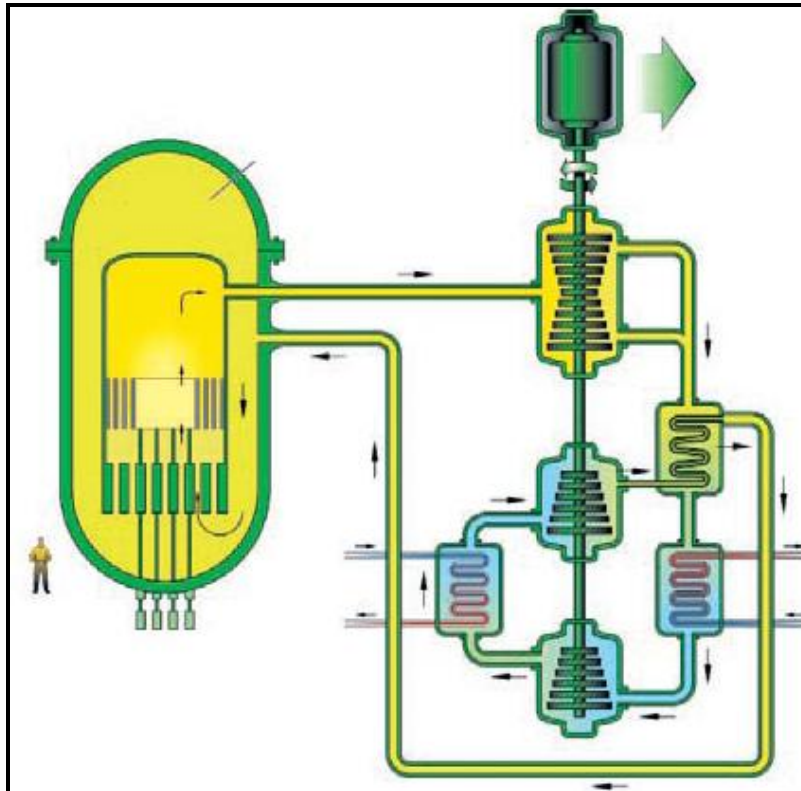


Figure I.4 : Schéma du principe de fonctionnement du GFR.

Les neutrons rapides permettent surtout de mieux valoriser la matière première en permettant de consommer l' ^{238}U [12], isotope fertile. Ainsi, il est envisageable de se passer de l'étape d'enrichissement en ^{235}U . Cette option est intéressante sur le long terme étant donné que les gisements d'uranium ne sont pas inépuisables et que la France doit s'approvisionner à l'étranger. L'objectif visé est de consommer 50 % à 70 % de l'uranium naturel contre seulement 1 % actuellement [10].

I.1.2.b. Réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium

Semblable au réacteur GFR, le SFR (voir **Figure I.5**) est également envisagé pour fonctionner sans modérateur avec un cycle de combustible fermé [12]; la chaleur produite dans le cœur est extraite par un métal fondu, le sodium. Le spectre rapide permet notamment une transformation d'uranium naturel (^{238}U), matériau « fertile », en matériau « fissile » [13] tel que le plutonium ou, à l'inverse, une consommation de plutonium. Il permet aussi une transmutation d'actinides à vie très longue. La température atteinte par le sodium (environ 550°C [14]) permet d'obtenir des rendements thermodynamiques élevés (de l'ordre de 40 %).

Le combustible prévu est en général de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium [13]; l'utilisation de carbure mixte ou de nitrure mixte est aussi envisagée. Par ailleurs, les SFR sont caractérisés par une grande inertie thermique liée aux grandes quantités de sodium présentes, dégageant un « délai de grâce » important pour les actions des opérateurs en cas de défaillance de l'extraction de la chaleur, ainsi qu'une marge de plus de 300°C par rapport à la

Recherche bibliographique

température d'ébullition du sodium en fonctionnement normal. En outre, le sodium a une capacité importante de piégeage de certains produits de fission en cas d'endommagement du combustible.

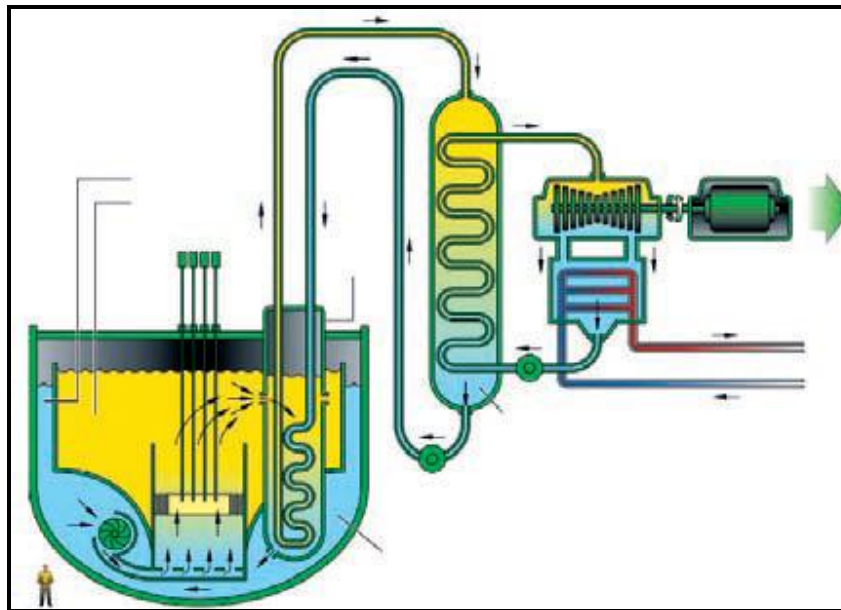


Figure I.5 : Schéma du principe de fonctionnement du SFR.

I.2. Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

Le dioxyde d'uranium est aujourd'hui un matériau très important pour l'industrie nucléaire [15]. C'est en effet le constituant principal du combustible des centrales nucléaires actuelles et il est un candidat potentiel pour être utilisé dans les réacteurs génération IV. En mode de fonctionnement dans les centrales électriques ou dans le cadre du stockage du combustible usé, une compréhension claire de ses propriétés thermomécaniques, structurales et de son évolution sous irradiation est très importante. Les défauts natifs et induits par les irradiations [16] et ainsi que la présence des espèces comme les produits de fission et les particules alpha ont un rôle majeur dans l'évolution des propriétés du combustible. Les défauts peuvent fragiliser le solide, et peuvent constituer des sites d'incorporation pour les produits de fission et les particules alpha [17]. Ils ont un impact direct sur la dégradation de la conductivité thermique [18], les modifications structurales et les cinétiques de diffusion des espèces dans le matériau. Bien que le dioxyde d'uranium demeure le combustible nucléaire le plus utilisé, son emploi pose nombre de questions scientifiques, tant fondamentales que plus appliquées, en terme de comportement durant les périodes de fonctionnement du réacteur, d'entreposage de longue durée, voire de stockage définitif en couche géologique profonde.

Pour répondre aux nouvelles exigences liées à l'évolution des technologies, le dioxyde d'uranium a été largement étudié ces soixante dernières années. De nombreux travaux ont été publiés concernant la recherche fondamentale et la modélisation multi-échelle (de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique), et la suite de ce chapitre regroupera essentiellement les

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

résultats obtenus sur la nature et la génération des défauts, le comportement de l'hélium et des produits de fission (I, Kr) dans le dioxyde d'uranium.

I.2.1. Propriétés du dioxyde d'uranium

L' UO_2 a été souvent choisi comme combustible en raison de sa très haute température de fusion 3150 K [19], qui garantit des marges importantes en situations accidentelles, et pour son caractère inerte vis-à-vis de l'eau. Son paramètre de maille noté a est égal à 5,4731 (4) Å [20] et sa densité théorique est estimée à 10,952 g.cm⁻³. Cependant, sa très faible conductivité thermique de 3,9 Wm⁻¹K⁻¹ à T = 1000 K [21] peut engendrer des surchauffes locales au cœur du combustible nucléaire.

I.2.1.a. Structure cristalline

Le dioxyde d'uranium stœchiométrique cristallise dans la structure cristallographique de type fluorine (CaF_2), et appartient au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [22]. Le sous-réseau formé par les atomes d'uranium est cubique à faces centrées de paramètre de maille a , et les atomes d'oxygène positionnés dans les sites tétraédriques du sous-réseau uranium forment un réseau cubique simple, de paramètre de maille $a/2$ (voir **Figure I.6**). La structure cristalline du dioxyde d'uranium permet d'accommoder un grand nombre de défauts c'est ce qui lui permet d'adopter de larges variations de stœchiométrie. A 0 K, le dioxyde d'uranium est un isolant électrique antiferromagnétique [23]. A température ambiante, c'est un matériau semi-conducteur de type P aux propriétés particulièrement intéressantes. Il a une largeur de bande interdite de 1,3 eV [24]. Il a un spectre d'absorption assez large, incluant l'infrarouge et une conductivité électrique intrinsèque à température ambiante voisine de celle du silicium monocristallin. Les propriétés électriques du dioxyde d'uranium sont très sensibles à sa stœchiométrie. Ainsi, la conductivité électrique de $\text{UO}_{1,994}$ est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du $\text{UO}_{2,001}$. Ceci, avec la difficulté à maîtriser le dopage de ce matériau, constitue un obstacle au développement du dioxyde d'uranium comme matériau semi-conducteur.

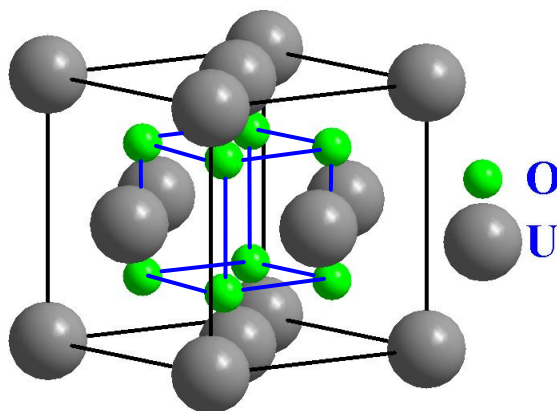


Figure I.6 : Structure cristalline de l' UO_2 . Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères grises et ceux d'oxygène par des sphères vertes.

Recherche bibliographique

I.2.1.b. Ecart à la stœchiométrie

Le dioxyde d'uranium présente un large domaine de non-stœchiométrie, accommodé par des défauts ponctuels. Cette variation de stœchiométrie a un domaine très étendu puisque la phase fluorine est stable depuis $UO_{1,9}$ jusqu'à $UO_{2,25}$, comme le montre le diagramme de phase représenté sur la **Figure I.7**. Cet écart à la stœchiométrie est souvent régi par la pression partielle d'oxygène. Le domaine de sous-stœchiométrie est restreint, et difficile d'accès (conditions très réductrices à très haute température). La sur-stœchiométrie est accommodée par l'insertion d'oxygène dans la maille. De nombreux auteurs [25;26;27] ont étudié cet écart, noté habituellement x , et ils ont évoqué la formation de plusieurs phases à savoir U_4O_9 , U_3O_8 , U_3O_7 ...etc. Il faut noter que la suroxydation du combustible dégradera sa conductivité thermique et provoquera son gonflement.

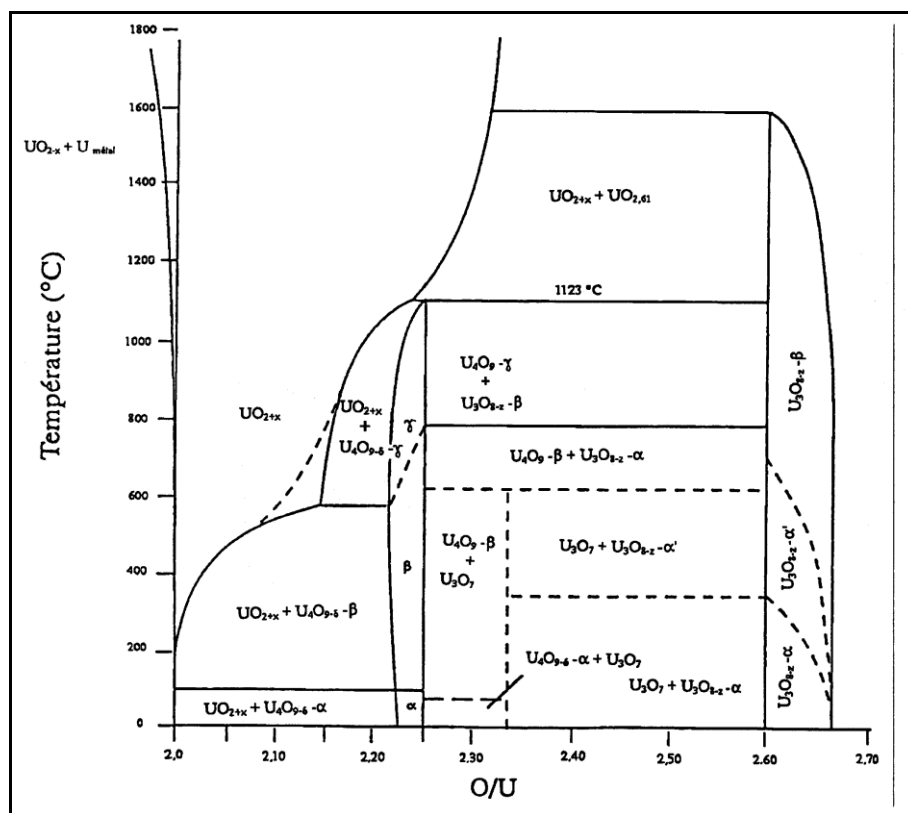


Figure I.7 : Diagramme des phases du système U-O.

I.2.2. Les défauts dans le dioxyde d'uranium

Tout écart à la périodicité du réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut [28]. Ces défauts peuvent être classés d'un point de vue géométrique en :

- Défauts ponctuels** qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre;
- Défauts linéaires** : empilement, glissement, macles, dislocation, joint de grains.

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacunes) et les atomes en excès placés en dehors de leur position habituelle (interstitiels). Les défauts de structure majoritairement présents dans le réseau UO_2 sont : les défauts simples liés aux atomes d'oxygène et d'uranium, comme les lacunes (V_U ou V_O) ou les interstitiels (I_U et I_O), et les défauts plus complexes comme les paires de Frenkel (PF_U , PF_O), les bilacunes (DV : $V_U V_O$, $V_U V_U$, $V_O V_O$) et les défauts de Schottky (Sch : $V_U + 2V_O$) (voir **Figure I.8**) ainsi que des amas de défauts d'oxygène, en particulier le défaut de Willis [29] et les agrégats cuboctaédriques [30]. Les trois configurations possibles du défaut de Schottky seront évoquées dans la suite de ce chapitre plus particulièrement dans la partie qui concerne l'énergie de formation des défauts.

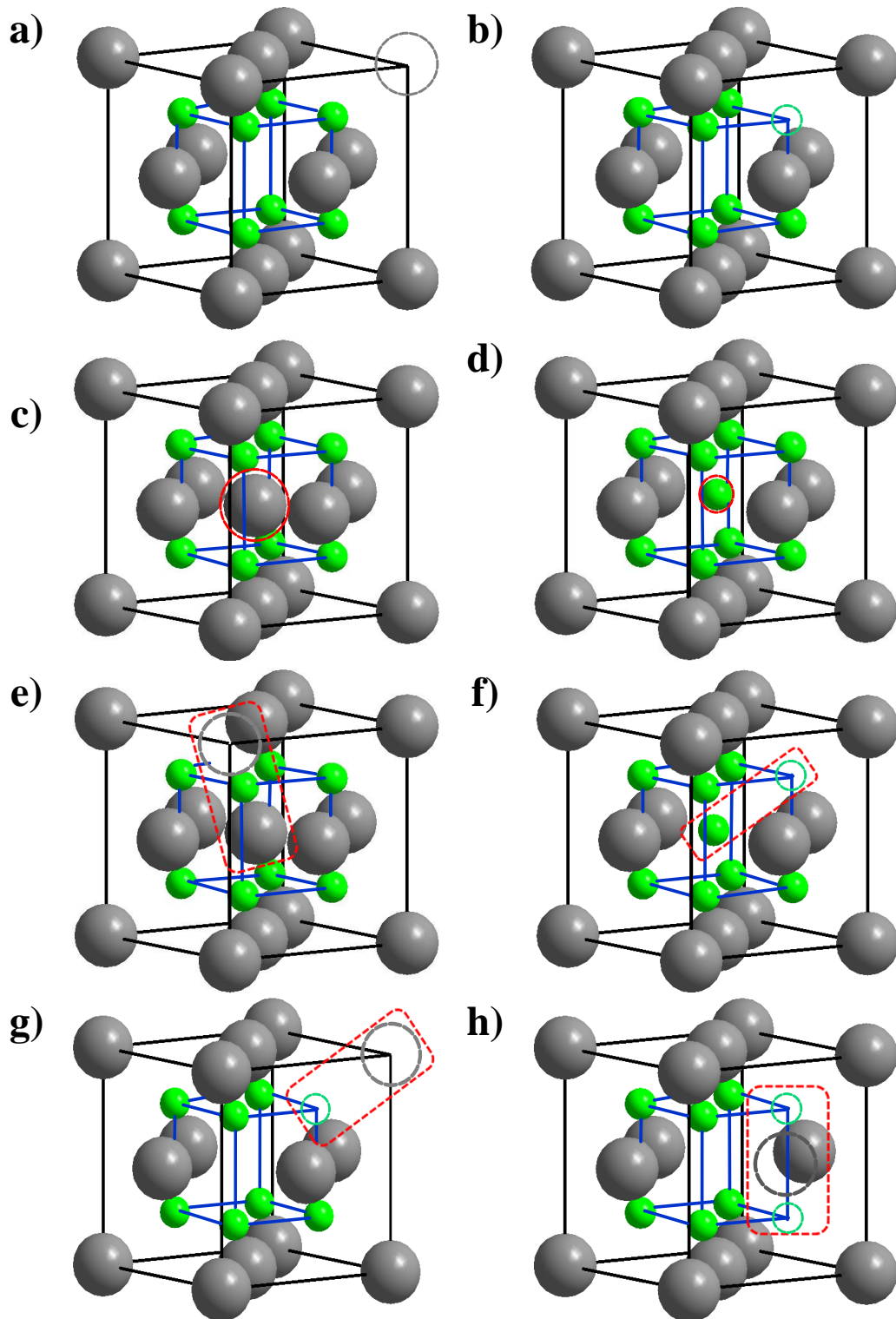


Figure I.8 : Représentations à trois dimensions des différents types de défauts de structure dans le réseau d' UO_2 . Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères grises et les atomes d'oxygènes par des sphères vertes. Les défauts sont représentés par des cercles discontinus. a) V_U , b) V_O , c) I_U en site octaédrique, d) I_O en site octaédrique, e) PF_U , f) PF_O , g) $V_U V_O$ et h) Sch $V_O V_U V_O$.

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

Le défaut de Willis a été mis en évidence par Willis [29] en utilisant la diffraction neutronique sur de l' UO_2 sur-stœchiométrique ($X \approx 0,13$). Ce défaut correspond à la combinaison de deux sites interstitiels notés O' et O'' déplacés d'environ 1 Å par rapport aux positions interstitielles suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (voir **Figure I.9**). La formation de ces interstitiels d'oxygène (O' et O'') s'accompagne par une création de deux défauts lacunaires. La maille contient au final quatre interstitiels et deux lacunes. Ce défaut est souvent noté (2:2:2) et d'autres défauts complexes tels que (2:1:2) [31] ont été rapportés dans la littérature. Dans cette notation, les chiffres successifs désignent, respectivement, le nombre de lacunes, le nombre d'interstitiels de type O' et de type O'' , soit $V_{\text{O}} : \text{O}' : \text{O}''$ en notation symbolique.

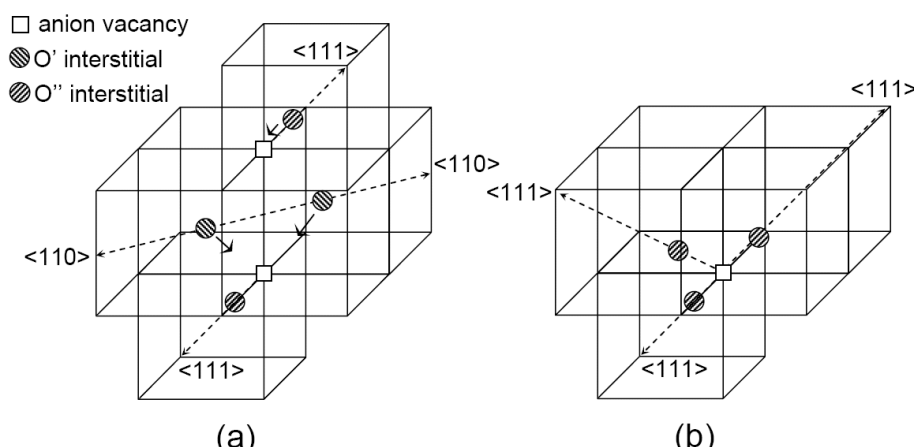


Figure I.9 : Représentation du défaut de Willis (a) et de sa relaxation (b) [32].

La présence d'un agrégat cuboctaédrique dans le dioxyde d'uranium, qui est représenté sur la **Figure I.10**, a été introduite pour la première fois par Bevan et al. [33] pour évoquer la structure $\beta\text{-U}_4\text{O}_{9-y}$. Cet amas consiste en un groupement octaédrique d'anti-prismes à base carrée qui partagent leurs coins en entourant un cuboctaédrique d'oxygène. Le centre du cuboctaédrique coïncide avec le site octaédrique de la structure fluorine qui peut être occupé dans certain cas par un atome d'oxygène. Ainsi, la maille cristalline peut contenir quatre ou cinq atomes d'oxygène supplémentaires par rapport à sa composition habituelle.

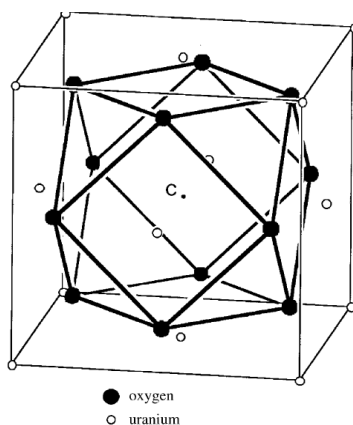


Figure I.10 : Schéma du cluster cuboctaèdre [30].

Recherche bibliographique

I.2.2.a. Energie de formation des défauts

Peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature sur les énergies de formations des défauts cristallins dans le dioxyde d'uranium notamment les défauts simples. Ceci est dû d'une part au manque de technique expérimentale capable de déterminer avec précision et séparément la valeur de chaque défaut et d'autre part à la complexité de la structure cristalline d' UO_2 (présence dans la matrice de deux atomes de nature différente). En revanche, les méthodes de modélisation à l'échelle atomique qui utilisent principalement les méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [34], sont capables de calculer les énergies de formation de chaque défaut.

Il existe plusieurs approximations de la DFT et les plus usuelles sont l'approximation locale de la densité (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces approximations donnent des résultats satisfaisants pour les propriétés de volume du dioxyde d'uranium comme : le paramètre de maille, l'énergie de cohésion, le moment magnétique et le coefficient d'incompressibilité [35;36]. Cependant, elles sont incapables de reproduire le caractère isolant de l' UO_2 [37]. Cela provient des effets de corrélation électronique de la couche 5f dans ce matériau qui nécessitent pour être décrits d'utiliser des méthodes plus sophistiquées. Pour cela d'autres approximations ont été développées dans les années 90 à savoir la LDA+U et la GGA+U, qui permettent de reproduire les propriétés isolantes du dioxyde d'uranium [23;37;38].

Méthode	Défauts							
	V_U	V_O	I_U	I_O	PF_O	PF_U	Sch	V_{UU}
Crocombette [39] LDA+U	-	-	-	-	6,4	-	9,9	
Dorado [40] GGA+U	10,43	5,36	5,38	0,05	4,96	15,81	2,54-3,32	20,16
Gupta et al [37] GGA+U	4,4	6,1	6,5	-2,6	3,5	10,9	5,5	10,5
Geng et al [41] LDA+U	9,1	7,5	8,2	-2,2	5,4	17,2	10,6	
Iwasawa et al [42] GGA+U	8,4	4,5	4,7	-0,4	4,0	13,1	5,8	-
Freyss et al [17] GGA	4,8	6,1	7,0	-2,5	3,6	11,8	5,6	-
Crocombette [43] LDA	3,3	6,7	7,3	-2,9	3,8	10,6	5,8	-
Matzke [44] Expérimental	-	-	-	-	3,0 à 4,0	9,5	6,0 à 7,0	-

Tableau I.2 : Energies de formation de défauts théoriques et expérimentales dans le dioxyde d'uranium en eV. (-) valeurs non-disponibles.

Les calculs des énergies de formation de défauts dans UO_2 par GGA+U (voir [Tableau I.2](#)) donnent des résultats quantitativement en accord avec les mesures expérimentales pour celles qui existent. Les deux défauts simples les plus favorables d'un point de vue énergétique

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

dans la matrice UO_2 sont l'interstitiel d'oxygène. Nous pouvons constater que l'énergie d'incorporation d'un oxygène dans un site interstitiel est négative. Ceci signifie que l'atome d'oxygène est plus stable en position interstitielle dans l' UO_2 [45] que dans la molécule de dioxygène. Ce résultat justifie le fait que le dioxyde d'uranium s'oxyde facilement une fois qu'il est exposé à l'air. Le défaut le plus difficile à générer est la paire de Frenkel d'uranium.

Dernièrement, Dorado et al. [23] ont effectué des calculs ab-initio basés sur la DFT dans l'objectif d'étudier l'énergie de formation des défauts de Schottky. Ces défauts peuvent avoir trois configurations différentes dans le dioxyde d'uranium comme schématisé sur la **Figure I.11**. Ce défaut constitué de $2V_{\text{O}}$ et V_{U} peut être dans un état lié (Sch) ou isolé (ISch). Il faut noter que parmi les trois défauts de Schottky, le Sch2 est celui dont le volume libre est le plus important.

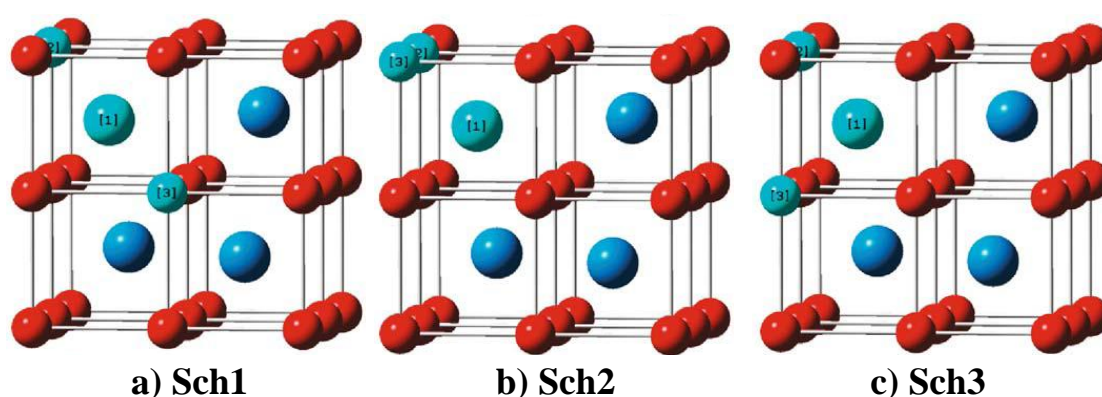


Figure I.11 : Les trois configurations possibles du défaut de Schottky lié notés Sch1, Sch2 et Sch3. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les trois lacunes en turquoise.

Défauts	Sch1	Sch2	Sch3	ISch
Energie de formation	2,82	3,32	2,54	10,66

Tableau I.3 : L'énergie de Formation (en eV) d'un défaut de Schottky lié et isolé (Sch et ISch respectivement), calculée avec GGA+U [23].

L'énergie de formation des défauts de Schottky, donnée dans le **Tableau I.3**, révèle que le défaut de Schottky lié est plus stable par rapport à un défaut isolé avec une énergie de formation plus basse (2,54 ; 3,32 keV). Ceci démontre la grande interaction entre les trois défauts qui le constituent.

I.2.2.b. Défauts natifs dans UO_2

Défauts de fabrication : lors de la fabrication du matériau UO_2 , des défauts peuvent être introduits involontairement et leur nature dépend essentiellement du procédé d'élaboration utilisé. Dans le cas des monocristaux, Fraczkiewicz [46] a rapporté que les échantillons, utilisés dans sa thèse, proviennent d'une expérience de simulation de fusion de cœur. Il s'agit d' UO_2 obtenu par croissance cristalline lors d'un refroidissement lent à partir

Recherche bibliographique

d'une phase liquide. La principale caractéristique de ces échantillons est la présence d'une quantité importante d'impuretés, en particulier du calcium et du fer. Sous l'effet de la température ces impuretés peuvent se précipiter et former des phases avec les atomes du réseau notamment avec l'oxygène. Pour le cas des polycristaux, la méthode de métallurgie des poudres (frittage) est souvent utilisée pour élaborer les pastilles d' UO_2 . Lors du procédé les constituants de la poudre restent solides et n'atteignent pas la température de fusion. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Pour accélérer le processus de densification un rajout d'additifs est nécessaire. Ainsi, les défauts présents après élaboration sont principalement : la porosité (voir **Figure I.12**), les dislocations et la présence des additifs. Un traitement thermique est nécessaire pour diminuer la taille de la porosité, relaxer le matériau des contraintes et faire évaporer les impuretés.

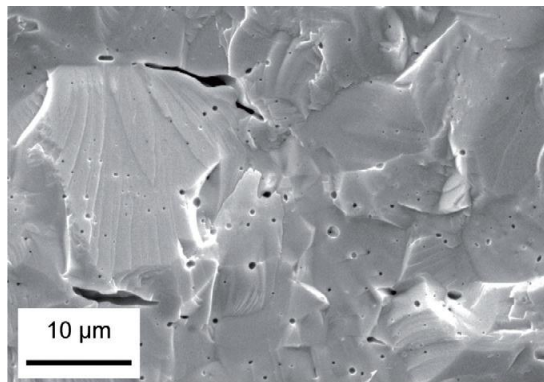


Figure I.12 : Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur le matériau UO_2 polycristallin vierge élaboré avec la méthode de frittage [47].

Défauts de polissage : les défauts peuvent être également générés dans l'étape de la préparation des échantillons à savoir le découpage et le polissage. Ce dernier crée une couche mince dont les caractéristiques sont différentes de celles du matériau sous-jacent et dépendent principalement des conditions de polissage. Il provoque également des rayures sur la surface comme nous le constatons sur la **Figure I.13**. Cette couche mince est fortement écrouie et n'est pas représentative du matériau de base, son épaisseur dépend des conditions de traitement et du matériau. Les défauts lacunaires générés par le polissage en proche surface ont été caractérisés par Matzke [48] et Evans [49]. Ils ont constaté la présence d'une couche endommagée sous la surface d' UO_2 . Une autre étude a été réalisée par H. Labrim [50] dans le cadre de sa thèse, sur le recuit des défauts introduits lors des différentes étapes de préparation d'échantillons d' UO_2 frittés. La technique utilisée est la spectroscopie d'annihilations de positons (PAS). Cette technique est sensible à la présence de défauts lacunaires (elle sera détaillée dans le deuxième chapitre). Les échantillons d' UO_2 étudiés ont été préparés de la manière suivante : ils ont été polis avec un abrasif d'une granulométrie de $1 \mu\text{m}$ puis recuits sous atmosphère humidifiée d'argon et d'hydrogène $\text{Ar}/10\%\text{H}_2$, dans le but d'éliminer les défauts de polissage mais aussi de restaurer la composition stœchiométrique de l'oxyde. Les mesures par PAS montrent que les défauts induits par polissage, très nombreux, s'agglomèrent et forment des amas lacunaires lors des recuits réducteurs à des températures inférieures à 1000°C . La taille de ces amas augmente avec la température de recuit entre 1000°C et

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

1300°C. Un recuit thermique réalisé à 1700°C pendant 24 h sous Ar/H₂ élimine les défauts induits par le polissage et le découpage dans l'UO₂.

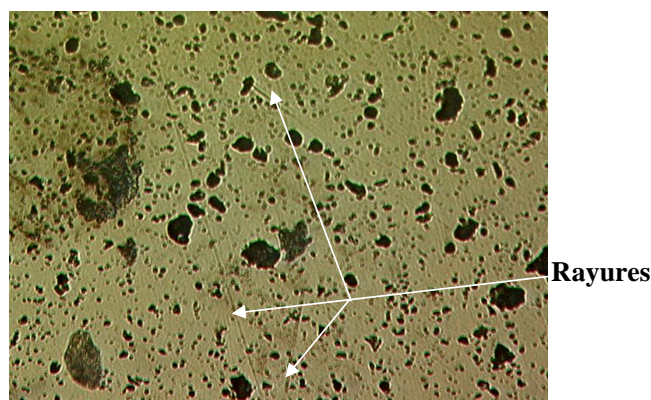


Figure I.13 : La morphologie par microscopie optique de la face polie d'un disque UO₂ fritté [50].

I.2.2.c. Défauts induits par irradiations

L'irradiation du combustible UO₂ en réacteur provoque un changement important sur la microstructure et les propriétés physico-chimique du combustible. Ces modifications sont liées essentiellement d'une part, à l'évolution des défauts ponctuels produits par l'irradiation, et d'autre part, par les atomes étrangers produits par les réactions nucléaires. Ce paragraphe présente les différentes conséquences de l'irradiation sur le dioxyde uranium.

I.2.2.c.i. L'irradiation : paramètres, phénomènes et simulation

Energie seuil de déplacement : avant d'aborder ce paragraphe, il apparaît nécessaire de faire une mise au point sur l'énergie seuil de déplacement E_d d'atomes d'oxygène et d'uranium dans l'UO₂. Le paramètre E_d est défini comme une énergie minimale requise pour déplacer un atome d'uranium ou d'oxygène de son site habituel et pour qu'il n'y retourne pas instantanément. Malgré de nombreux travaux expérimentaux réalisés sur le comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation, les énergies seuil de déplacement n'ont jamais été mesurées directement. Il est délicat de déterminer cette énergie, car elle repose sur la mesure de la quantité de défauts produite lors de l'irradiation du matériau par des particules énergétiques (le plus souvent des électrons); de plus, cette énergie varie en fonction de la direction cristallographique sondée [51]. Les premières estimations de E_d ont été réalisées par Soullard [52;53], en irradiant des monocristaux d'UO₂ avec des électrons de hautes énergies. Les valeurs trouvées sont 40 eV pour l'atome d'uranium et la valeur de 20 eV a été avancée pour l'oxygène. Les calculs théoriques, réalisés par Meis et Chartier [51] confirment la valeur obtenue sur l'oxygène. Cependant, pour le cas de l'uranium l'énergie calculée est plus élevée et elle est estimée à 50 eV. Il faut noter que les simulations du parcours des ions dans le dioxyde d'uranium à l'aide du logiciel SRIM [54] tiennent compte de l'énergie seuil de déplacement des atomes de la cible. Les mesures d'élargissement Doppler et de temps de vie des positons réalisées par Barthe et al. [55] sur des disques UO₂ irradiés avec des électrons de

Recherche bibliographique

2,5 MeV, montrent que l'irradiation induit des défauts lacunaires neutres ou négatifs. Ces défauts lacunaires ne sont pas détectés pour des irradiations avec des électrons de 1 MeV. L'énergie transmise maximale lors d'un choc élastique d'un électron de 2,5 MeV sur un atome de U est de 79,5 eV et supérieure à l'énergie seuil de déplacement. Les auteurs concluent que ces défauts sont des monolacunes de U et/ou des complexes impliquant la lacune de U comme des bilacunes et/ou des défauts de Schottky. Un temps de vie de 307 ± 3 ps a été identifié comme caractéristique de l'annihilation des positons dans ces défauts lacunaires.

Les défauts primaires : en réacteur, le dioxyde d'uranium est le siège de réactions de fission, conduisant à la dissipation progressive de l'énergie de liaison du noyau d'uranium ^{235}U sous forme d'énergie cinétique des fragments de fission et de neutrons émis. Une telle dissipation prend également part hors réacteur via la désintégration alpha des actinides mineurs produits lors du fonctionnement du combustible, et consécutivement à l'émission bêta et gamma des noyaux des produits de fission. Ces processus d'endommagement du matériau, dont la nature, fonction du numéro atomique et de l'énergie du projectile, dépend du type de choc particule-atome cible (essentiellement électronique et nucléaire), conduisent au déplacement des atomes de leur positions régulières, et sont susceptibles d'induire des modifications structurales. La prédominance de chaque choc est liée au dépôt d'énergie par nucléon laissé par l'ion incident.

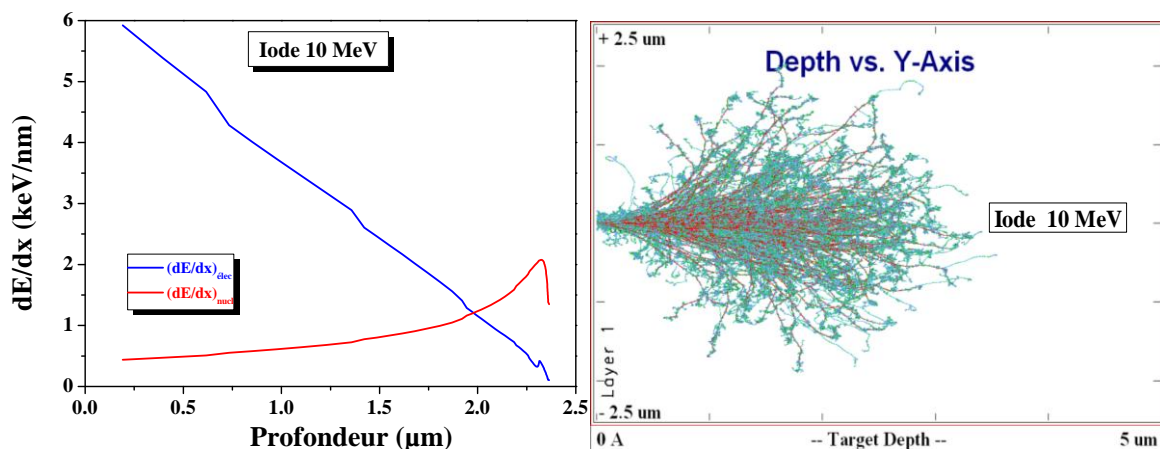


Figure I.14 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire et ainsi que la zone des cascades obtenus par calcul SRIM [54] d'ions iode d'énergie 10 MeV dans UO_2 .

A titre d'exemple (voir **Figure I.14**) : lorsque un ion iode d'énergie de 10 MeV est projeté sur une cible UO_2 , il cédera la plupart de son énergie cinétique au début de son parcours par des collisions inélastiques. Ensuite, le pouvoir d'arrêt électronique diminuera au fur et à mesure que l'ion pénètre dans la matière. A la fin de sa trajectoire, le projectile perdra essentiellement son énergie par voie nucléaire.

Lorsqu'il y a collision élastique, un atome de la matrice heurté directement par une particule incidente est communément appelé en anglais PKA (Primary Knock-on Atom, premiers atomes choqués) [56]. Si l'énergie transmise au PKA est inférieure à l'énergie seuil

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

de déplacement, l'atome cible n'est pas éjecté de sa position d'équilibre. Il retransmet son énergie au réseau sous forme de phonons, en oscillant autour de sa position d'équilibre. En revanche dans le cas où l'énergie est supérieure à E_d , le PKA quitte son site et ainsi une paire de Frenkel sera formée. Le PKA, avec une énergie suffisante, peut à son tour heurter d'autres atomes et créer ainsi ce qu'on désigne par une cascade de collisions (voir [Figure I.15](#)). Nous caractérisons ainsi les irradiations par le nombre de dpa (déplacements par atome) de la cible. Cela correspond au nombre de fois qu'un atome a été déplacé de sa position d'équilibre au cours de l'irradiation.

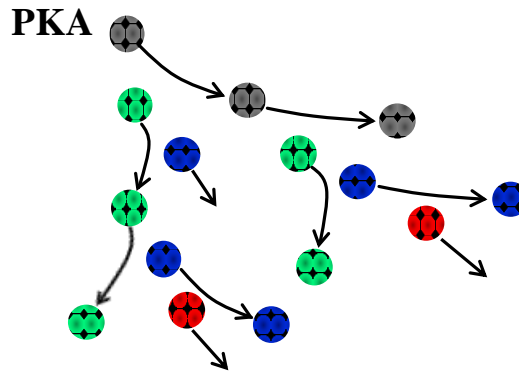


Figure I.15 : Illustration du phénomène de cascade de déplacement initié par un premier atome choqué (Primary Knock-on Atom).

Des simulations de cascades nucléaires à l'aide de la dynamique moléculaire classique ont été réalisées par Guillaume et al. [16] dans l'objectif d'étudier l'effet de l'énergie des PKA sur la génération de défauts lacunaires (U, O) et la formation des amas de défauts et d'interstitiels. Des cascades ont été générées, à basse température (300 K et 700 K), en accélérant des PKA d'uranium à une énergie cinétique comprise entre 1 keV à 80 keV dans un cristal d' UO_2 parfait.

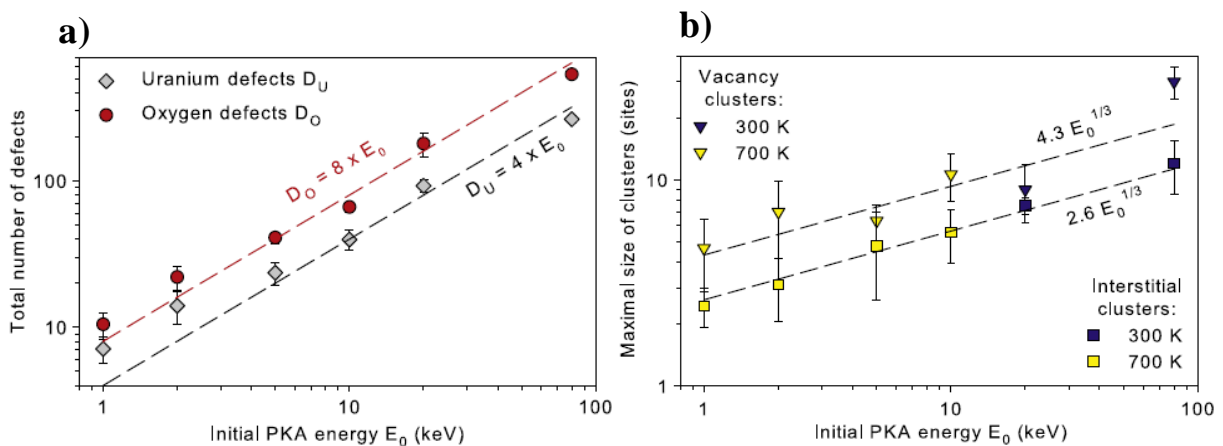


Figure I.16 : a) Evolution du nombre total de défauts d'uranium et de l'oxygène en fonction de l'énergie des PKA. b) Evolution de la taille des amas de lacunes et d'interstitiels après une simulation d'une cascade de déplacement dans UO_2 [16].

Recherche bibliographique

D'après les auteurs, les résultats de simulations montrent un comportement similaire pour les deux températures étudiées. Le niveau de désordre (voir **Figure I.16.a**) induit par les irradiations dans le cristal UO_2 est proportionnel à l'énergie initiale des PKA supérieure à 5 keV. Cette dépendance linéaire est le résultat de la formation de sub-cascades et elle peut être utilisée dans le but d'extrapoler les résultats de la dynamique moléculaire à des PKA d'énergie plus élevée. La taille des amas de lacunes et d'interstitiels (voir **Figure I.16.b**) évoluent également d'une façon linéaire en fonction de l'énergie cinétique initiale des PKA, ce qui est en accord avec la littérature. Cette étude de cascades de déplacement montre également que 90 % des atomes déplacés se recombinent.

I.2.2.c.ii. Caractérisation des défauts d'irradiations dans UO_2

Depuis plusieurs années, différents auteurs ont caractérisé l'endommagement du dioxyde d'uranium par irradiation. Certaines études ont été effectuées sur des combustibles en-pile, sur des échantillons irradiés dans des réacteurs nucléaires, et d'autres sur des échantillons irradiés grâce aux accélérateurs de particules où les conditions expérimentales (la nature et l'énergie des particules irradiantes, la température d'irradiation, le flux et la fluence totale introduite dans l'échantillon) peuvent être modifiées et contrôlées. Les premières ont permis d'évaluer, dans les conditions réelles de fonctionnement d'un combustible dans un réacteur, et malheureusement sans savoir la contribution de chaque paramètre, l'évolution de la microstructure du matériau à l'échelle macroscopique. Mais ce sont surtout les implantations d'ions à l'échelle du laboratoire qui offrent des informations les plus pointues. En effet, grâce à ces accélérateurs d'ions nous avons la possibilité d'étudier séparément l'effet de chaque particule (ions lourds, particules alpha, neutrons, électrons) en fonction des conditions d'expériences. En ce qui concerne les produits de fission les gaz (Xe, Kr,...) ont été largement étudiés.

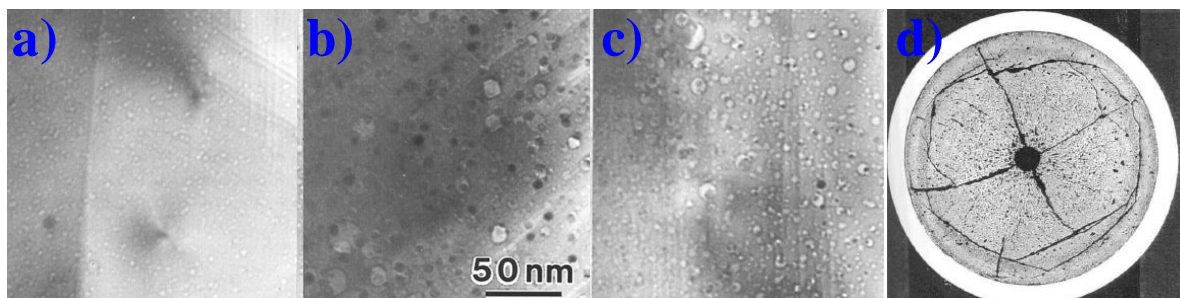


Figure I.17 : Images de microscopie électronique à balayage réalisées sur des combustibles irradiés : a) 23 GWd/t, b) 44 GWd/t, c) 83 GWd/t, d) La structure RIM [65].

Les études par microscopie électronique à balayage et à transmission [57;58;59;60] sur les combustibles usés ont permis d'observer l'évolution microstructurale du matériau et de constater la précipitation des gaz de fission sous forme de bulles. Les observations faites par certains auteurs montrent que la taille de ces bulles dépend essentiellement du taux de combustion comme le montre la **Figure I.17.a, b et c**. Un combustible irradié à plus de 45

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

GWd/t mène à la formation du phénomène de la structure RIM (voir [Figure I.17.d](#)). D'après plusieurs auteurs [61;62;63,64] ce phénomène est attribué à la subdivision des grains et non à l'amorphisation de l' UO_2 . L'évolution de la microstructure se traduit par la variation du paramètre de maille et la génération des contraintes dans le réseau cristallin, comme l'illustre la [Figure I.18](#).

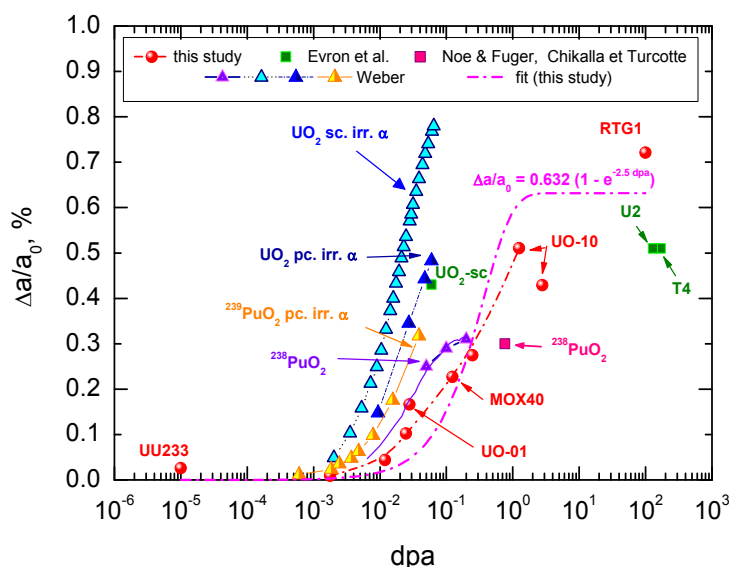


Figure I.18 : Evolution du paramètre de maille de du dioxyde d'uranium en fonction de dpa [66].

A l'échelle du laboratoire, les mesures d'élargissement Doppler et de temps de vie des positons, réalisées par Labrim et al. [50;67;68;69] ont permis d'étudier l'endommagement induit dans des disques UO_2 par des électrons de 2,5 MeV, des particules α de 45 MeV et ainsi que des ions ^3He de 1 MeV. Ces mesures montrent que l'irradiation génère des défauts lacunaires neutres ou négatifs. Ces défauts sont des monolacunes d'uranium et/ou des complexes impliquant la lacune d'uranium comme les bilacunes et/ou des défauts de Schottky. Le temps de vie caractéristique de ces défauts est de 307 ± 3 ps quelque soient les particules incidentes et la fluence d'irradiation. En revanche, les expériences montrent que la concentration de ces défauts augmente en fonction de la fluence d'irradiation ou d'implantation.

I.2.2.d. Restauration thermique des défauts

Les défauts générés lors de l'élaboration du dioxyde d'uranium ou induits par les implantations ou irradiations aux ions peuvent être éliminés ou se recombiner entre eux (lacune ; interstitiel) en effectuant des recuits thermiques. L'énergie apportée par ces traitements permet d'accélérer les processus de migration, de diffusion, de recombinaison et d'élimination des défauts. La prépondérance de ces processus dépend essentiellement des conditions d'irradiations des ions (taille, énergie, fluence) dans l'échantillon, de la nature des défauts générés et de la température de migration des espèces.

Recherche bibliographique

Nous pouvons citer deux types de recombinaison : la recombinaison proche et par diffusion. Lorsque deux défauts de type opposé, lacunes et interstitiels se retrouvent au voisinage l'un de l'autre, la configuration de l'arrangement atomique local peut être instable. Tout mouvement d'un atome proche de la lacune peut permettre la disparition de l'interstitiel au dépend de la lacune. Cette recombinaison ne fait pas intervenir de diffusion (pas de barrière énergétique à franchir), elle est athermique et a lieu en quelques vibrations de réseau. Les défauts ponctuels peuvent également se recombinaison en se déplaçant sur de plus grandes distances. En général, la recombinaison a lieu après diffusion. La diffusion des interstitiels étant très rapide devant celle des lacunes, ce sont essentiellement les interstitiels qui vont rencontrer les lacunes. A température élevée, les défauts ponctuels peuvent rencontrer des défauts cristallins sur lesquels ils vont disparaître. C'est en particulier le cas sur les dislocations, les interfaces, les joints de grains, ou les surfaces de cavités.

La formation des défauts et leur stade de recuit dans le dioxyde d'uranium ont été étudiés en fonction de la température par Turos et al. [70]. Des UO_2 monocristallins, orientés suivant l'axe $\langle 100 \rangle$, ont été implantés à une température de 5 K avec des ions de xénon de 100 keV à une fluence de 1×10^{15} at.cm⁻². Ils ont été caractérisés pendant des recuits in-situ en utilisant la technique de canalisation par faisceau d'ions. Deux stades de recuits ont été constatés pour chaque atome du réseau (voir **Tableau I.4**). Ils ont été associés à la migration des différents défauts ponctuels. L'interstitiel d'uranium est très mobile même à très basse température (80 K) et il semble que celui de l'oxygène puisse être éliminé aux alentours de 400 K. En revanche les deux lacunes d'uranium et d'oxygène sont stables et les auteurs proposent que leur migration devienne effective seulement à très haute température (au-delà).

Défaut	Tm (K)
Interstitiel U	80 - 110
Lacune U	870 - 1020
Interstitiel O	420 - 520
Lacune O	970 - 1070

Tableau I.4 : Température de recuits des défauts et leur énergie d'activation dans l' UO_2 mise en solution [44].

La restauration thermique des défauts lacunaires a été aussi explorée par Labrim et al. [50;67]. Des disques de dioxyde d'uranium polycristallins ont été implantés avec des ions de 3He d'énergie 1 MeV à des fluences comprises entre 2×10^{14} à 5×10^{16} at.cm⁻². Les stades de recuits des défauts lacunaires ont été sondés à l'aide de la spectroscopie d'annihilation de positons sur des échantillons recuits sous vide et d'autre sous Ar/H₂. Les mesures obtenues par l'élargissement Doppler montrent que la distribution des défauts évolue en fonction de la température et de l'environnement de recuit. Dans le cas des recuits sous vide deux stades de recuit des défauts induits dans la région des traces ont été identifiés, le premier à 227°C et le second à 800°C. Le premier est attribué à la recombinaison des interstitiels d'oxygène et le deuxième à la migration des monolacunes d'uranium. Concernant les recuits sous Ar/H₂, un stade de recuit a été observé pour des températures comprises entre 300°C et 400°C. Ce stade

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

est justifié par l'interaction des défauts lacunaires avec l'hydrogène de l'atmosphère. Elle se caractérise par un piégeage dans les amas lacunaires et une décoration des défauts détectés après implantation dans la région des traces des ions ^3He de 1 MeV. Ce gaz piégé commence à désorber à partir de 500°C.

I.2.3. Comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium

Le comportement des produits de fission, désignés par l'acronyme PF, dans l' UO_2 a fait l'objet de nombreuses études depuis les années cinquante. Les PF sont générés lors de la fission d'un noyau d'uranium 235. Ainsi, lors de son passage en réacteur, le combustible renfermera une concentration croissante de ces impuretés. La **Figure I.19** donne la probabilité de formation des divers PF pour une fission d'un ^{235}U .

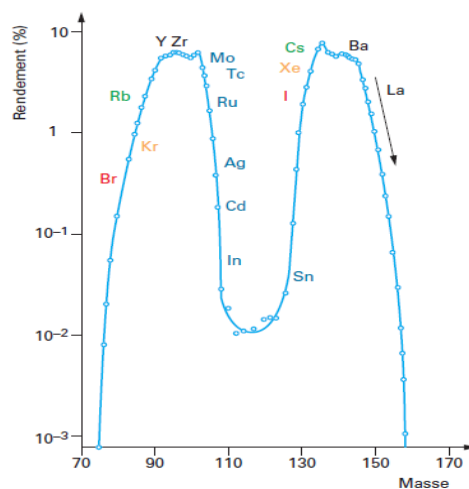


Figure I.19 : Espèces chimiques créées lors de la fission et leurs rendements de fission en ^{235}U [71].

La distribution chimique de ces PF recouvre environ la moitié des éléments du tableau périodique de Mendeleïev. Parmi les PF, nous citons : des éléments aux propriétés chimiques semblables à celles de l'uranium (Zr, Y), des éléments qui se réduisent facilement (Mo, Tc, les platinoïdes...), des halogènes très réactifs et corrosifs (Br, I), des alcalins relativement volatils (Cs) et enfin des gaz rares (Kr, Xe). A titre d'exemple ces deux derniers gaz représentent environ 15 % de la concentration en produit de fission. Inspirée par les éventuels problèmes de gonflement des combustibles et de relâchement de ces gaz, en particulier pendant les températures transitoires, de nombreux mécanismes de la libération de ces gaz ont été étudiés. Il s'agit notamment de la diffusion, la nucléation des bulles de gaz, la re-solution de bulles induite par irradiation, le mouvement des bulles de gaz, l'accumulation de gaz aux joints de grains et enfin le relâchement de gaz. Pour la suite de ce chapitre, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux deux PF (I, Kr) et à leurs comportements dans le dioxyde d'uranium.

Recherche bibliographique

I.2.3.a. Sites d'incorporation

L'énergie d'incorporation d'une impureté est définie par l'énergie nécessaire pour incorporer l'élément dans un site interstitiel vacant ou dans un défaut déjà existant dans une maille cristalline. Elle dépend de la taille de l'impureté et du site d'incorporation, et elle donne par conséquent des informations qualitatives quant à la solubilité d'un élément dans un matériau fauté ou pas. A l'exception de quelques calculs théoriques, les sites d'incorporation des ions lourds n'ont jamais été déterminés expérimentalement.

Iode : son incorporation dans l' UO_2 a d'abord été étudiée par Grimes et al. [72], avec le potentiel empirique de Mott-Littleton. Pour un UO_2 sous-stœchiométrique, les auteurs ont constaté que l'iode s'incorporerait préférentiellement dans une V_O et il serait chargé négativement, tandis que dans la phase sur-stœchiométrique, le site préférentiel serait une V_U dans laquelle il serait chargé positivement. Dans l' UO_2 stœchiométrique, l'iode serait neutre et se localiserait préférentiellement dans des défauts plus gros à savoir les bilacunes U-O ou les défauts de Schottky. Quelques années plus tard, Busker et al. [73] ont confirmé l'incorporation préférentielle de l'iode dans les bilacunes d'oxygène pour UO_{2-x} , bilacunes d'uranium pour UO_{2+x} et bilacunes uranium/oxygène dans UO_2 stœchiométrique.

Dorado et al. [23] ont réalisé des calculs ab-initio basés sur la DFT dans l'objectif d'étudier les sites d'incorporation et la mise en solution de l'iode dans le dioxyde d'uranium. Les défauts explorés sont : V_U , V_O , V_{UO} et ainsi que les défauts de Schottky lié et isolé. Les résultats représentés dans le **Tableau I.5**, montrent que l'énergie d'incorporation de l'iode dans un défaut de Schottky est plus faible en comparaison à d'autres défauts et au site interstitiel octaédrique. Les auteurs ont constaté que l'iode est stable dans le défaut Sch2 (voir **Figure I.11**), avec une énergie d'incorporation négative de -1,3 eV. Ce n'est pas le cas des deux autres défauts Sch1 et Sch3 puisque l'énergie incorporation est positive et égale à 0,5 eV et 0,3 eV respectivement. Même si l'iode est stable dans le Sch2, son énergie de solubilité devient légèrement positive (0,5 eV) à cause de son énergie de formation qui est positive (voir **Tableau I.3**). Dans le défaut Sch2, les auteurs ont observé que l'iode provoque de grandes modifications structurales en raison de sa taille et de sa polarisabilité. Ils ont également remarqué que l'iode occupe le centre du défaut de Schottky, avec un atome d'uranium et trois atomes d'oxygène comme premiers plus proches voisins.

	Interstitiel	V_U	V_O	V_{UO}	Sch1	Sch2	Sch3
E^{inc} (Iode)	4,4	3,5	3,4	0,6	0,5	-1,3	0,3
E^{sol} (Iode)	4,4	9,1	6,9	6,7	1,2	0,5	1,0

Tableau I.5 : Les énergies d'incorporation et de solution (en eV) de l'iode dans différents défauts d' UO_2 stœchiométrique, calculées avec GGA+USP.

Krypton : Les premiers calculs des énergies d'incorporation du krypton ont été effectués par Catlow et Wood dans les années 1970 en utilisant la méthode des potentiels empiriques [74]. Si les énergies absolues données par ces calculs doivent être considérées

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

avec précaution, la comparaison des énergies relatives peut donner des informations qualitatives intéressantes. Ainsi, les auteurs ont montré l'importance des agrégats lacunaires comme les défauts de Schottky et les tétracunes dans le piégeage et de la diffusion du krypton dans UO_2 . Plusieurs études théoriques ont succédé à celle de Catlow, elles ont utilisé la méthode GGA et leurs principaux résultats sont regroupés dans le **Tableau I.6**. Les auteurs sont unanimes, toutes les énergies d'incorporation calculées pour le krypton sont positives quel que soit le site d'insertion. Cela signifie qu'une certaine énergie doit être fournie pour insérer le gaz dans un défaut.

	Energie	Défauts						
		Interstitiel	V _O	V _U	V _{UO}	Sch1	Sch2	Sch3
Brillant [75]	E ^{inc}	6,23	5,41	0,65	0,91	1,43	1,43	1,43
	E ^{sol}	6,23	7,41	3,85	2,21	2,93		
Dorado [40]	E ^{inc}	6,63	5,31	2,21	-	0,64	1,26	1,38
	E ^{sol}	6,63	12,64	10,67	-	3,96	3,8	4,2
Petit [76]	E ^{inc}	14,2	8,0	3,0	2,4	1,4 < E _{inc} < 2,2		
	E ^{sol}	14,2	11,4	9,5	9,0	9,8		
Crocobette [35]	E ^{inc}	10,6	8,7	11,9	-	-		
	E ^{sol}	13,3	10,3	13,3	-	-		

Tableau I.6 : Energies en (eV) d'incorporation et de solution du krypton en position interstitielle, dans une lacune d'uranium et d'oxygène et dans les défauts de Schottky.

En outre, toutes les études ont montré que les sites d'incorporation les plus stables dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique, pour le krypton et d'ailleurs pour la plupart des autres produits de fission (le césium, le xénon, le cérium, le rubidium, le zirconium, l'yttrium et le strontium) sont les sites impliquant la lacune d'uranium comme les bilacunes et les défauts de Schottky. Il apparaît clairement que plus le volume du défaut est grand, plus l'énergie d'incorporation est faible. Si nous faisons une comparaison des énergies d'incorporation calculées de l'iode et du krypton dans les défauts du dioxyde d'uranium, nous constatons que l'iode est plus facilement insérable par rapport au krypton, dont la taille est pourtant plus importante. Cela est dû peut être aux effets électroniques et au fait que l'iode crée des liaisons avec les atomes d'uranium premiers voisins qui favorisent son incorporation [40]. Les valeurs positives pour les énergies de mise en solution des deux gaz sont une confirmation de l'insolubilité de ces éléments dans le dioxyde d'uranium quel que soit le site d'incorporation.

I.2.3.b. Diffusion des gaz

Afin d'appréhender le comportement des PF lors de l'utilisation du combustible et pendant son entreposage et/ou son stockage définitif, il revient d'étudier leur capacité à diffuser dans la matrice UO_2 . Cette diffusion va induire soit la précipitation des gaz sous forme de bulles, soit leur migration vers la surface pour être enfin relâché en dehors du matériau. La méthode souvent utilisée pour estimer cette capacité de migration consiste à irradier des échantillons avec des ions et ensuite, à l'aide d'un spectromètre, mesurer la

Recherche bibliographique

fraction relâchée en fonction du temps et de la température de traitement thermique. Il faut noter que des mesures de relâchement peuvent être effectuées sur des échantillons irradiés dans les réacteurs et sur des combustibles en pile.

La diffusion est un phénomène compliqué qui dépend principalement des conditions de l'expérimentation à savoir la température, la génération des défauts lacunaires, la concentration des gaz et la sur-stœchiométrie du matériau notamment en proche surface...etc. En effet, Matzke [77] a défini cinq mécanismes pouvant intervenir sur la diffusion des produits de fission dans le dioxyde d'uranium : la diffusion intrinsèque dans la matrice non déformée, la diffusion en présence de défauts activés thermiquement, la diffusion liée aux défauts d'irradiation, la diffusion sous forme de bulles et la diffusion via les joints de grains. Comme il est très difficile de quantifier chaque mécanisme, nous parlons de coefficient de diffusion apparent. Nous définissons donc un coefficient de diffusion D , exprimé par la **relation I.1**, qui suit généralement la loi d'Arrhenius.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Ea}{KT}\right) \quad (\text{I.1})$$

D : le coefficient de diffusion (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_0 : facteur pré-exponentiel aussi appelé facteur de fréquence (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Ea : l'énergie d'activation du mécanisme (en eV)

K : la constante de Boltzmann (soit $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K)

T : température de la diffusion (en K)

L'enjeu des études de diffusion n'est donc plus le coefficient de diffusion en lui-même mais l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel qui vont permettre d'évaluer la possibilité de migration d'un atome dans une matrice fautive en général et valable pour des conditions particulières de concentration et d'endommagement. Les phénomènes de diffusion, dans le cas de l'iode et du krypton, sont très lents à basses températures, du fait de leur encombrement stérique important, il faut donc pouvoir évaluer les coefficients de diffusion à des températures permettant d'observer en quelques heures la diffusion. Cette partie présente donc quelques valeurs expérimentales tirées de la littérature sur la diffusion de ces espèces dans l' UO_2 .

En ce qui concerne les expériences en pile sur la diffusion, une étude a été réalisée par Turnbull et al. [78] sur des UO_2 enrichis en ^{235}U à 20 %. Les isothermes de relâchement de l'iode et du krypton, entre 225°C et 1400°C, ont été obtenues sur des mono et polycristaux, placés en réacteur pendant plusieurs jours. Deux régimes de diffusion ont été mis en évidence. Le premier est un régime de diffusion athermique, observé en dessous de 800°C et caractérisé par un coefficient de diffusion sous irradiation de l'ordre de $7 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le krypton et $1 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'iode. Le deuxième à partir de 800°C, qui est un régime thermique accéléré par l'irradiation. Les droites d'Arrhenius pour les deux gaz de fission dans ce domaine de température sont très proches avec des D_0 de $2 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le krypton et l'iode respectivement et des énergies d'activation de l'ordre de 1,1 eV.

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

Prussin et al. [79] ont déterminé les coefficients de diffusion d'une large gamme de produits de fission (I, Xe, Te, Cs, Mo et Tc), en faisant des recuits à des températures allant de 1450°C à 1825°C sur des pastilles UO₂ préalablement irradiées en réacteur. Ils ont mesuré l'émission des γ provenant de la désintégration des radionucléides notamment pour l'iode (¹³¹I) issus de la fission d'uranium. Ces pastilles polycristallines sont, d'après l'auteur, quasi stœchiométriques. Le coefficient de diffusion tiré de cette étude est apparent et ne différencie pas l'effet de la température de l'effet des défauts cristallins. Le **Tableau I.7** présente les gammes de température utilisées pour la réalisation de ces expériences ainsi que le coefficient pré-exponentiel D₀ et l'énergie d'activation obtenue.

	Températures (°C)	D ₀ (cm ² .s ⁻¹)	E _a (eV)
¹³¹ I [79]	1450-1825	4,3	5,3±0,82

Tableau I.7 : Gamme de température, coefficient pré-exponentiels D₀ et énergie d'activation d'étude de diffusion de l'iode dans UO₂.

A l'échelle du laboratoire, la diffusion thermique de l'iode dans l'UO₂ stœchiométrique a été étudiée dernièrement par Saïdy et al. [80], en utilisant la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Ils ont effectué des mesures de diffusion sur des monocristaux et des polycristaux sur une gamme de température allant de 1180°C jusqu'à 1650°C pour des périodes de recuit allant de 1h à 24 h. Les échantillons ont été implantés en iode avec une énergie qui varie entre 100 keV et 930 keV et des fluences allant de 1x10¹⁵ at.m⁻² à 1x10¹⁹ at.m⁻².

Ils ont déterminé une loi d'Arrhenius (Voir **Figure I.20**), définie par cette formule, $D=2,04 \times 10^{-8} \exp(-3,58/k_B T) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour la diffusion de l'iode. En outre, les auteurs ont constaté une augmentation de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'iode dans un UO₂ faiblement sur-stœchiométrique (UO_{2,02}). Cette augmentation est expliquée par l'augmentation de la concentration des lacunes d'uranium, des sites vacants qui jouent un rôle de passerelles pour le passage d'un atome iode d'un site à un autre, un phénomène qui est prédit par un modèle thermodynamique de la structure de défauts d'UO_{2+x}. Par rapport aux échantillons irradiés en réacteur, les auteurs ont trouvé une énergie d'activation et un facteur pré-exponentiel plus faible.

Dans le cas du krypton, les expériences post implantation sont trop peu nombreuses. Néanmoins, nous citons le travail réalisé par Verrall et al. [81]. Ils ont mesuré le relâchement du krypton dans des échantillons UO₂ frittés. Les ions krypton ont été implantés à une énergie de 40 keV à deux fluences différentes 10¹² et 10¹⁶ at.cm⁻². Le traitement thermique a été réalisé sous Ar/H₂ et le relâchement a été mesuré à l'aide d'un spectromètre gamma. Ce qu'il faut retenir de cette étude c'est la comparaison qualitative des relâchements obtenus pour les deux fluences. La diminution du coefficient de diffusion atomique apparent en fonction de la dose implantée est attribuée au piégeage des atomes de gaz dans les défauts ou les bulles de gaz, qui ont pour effet de retarder leur migration.

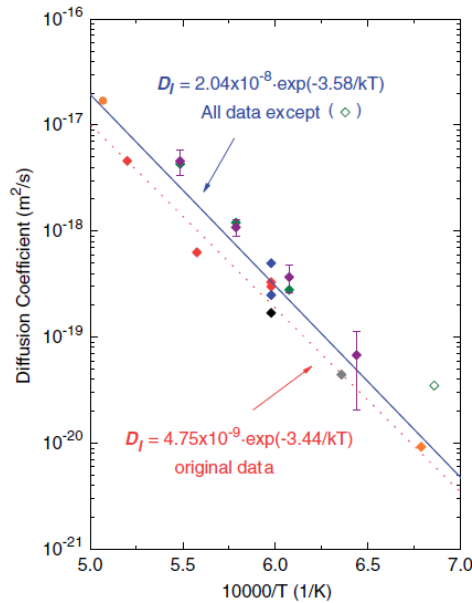


Figure I.20 : Droite d'Arrhenius des coefficients de diffusion thermique déterminée pour l'iode [80].

Récemment, dans le cadre de sa thèse A. Michel [82] a étudié la diffusion du krypton dans l'UO₂. Pour cela, des disques massifs ont été implantés en surface avec des ions Kr à une énergie de 250 keV et à une fluence de 5×10^{11} at.cm⁻². Cette fluence correspond à une concentration de gaz au pic d'implantation de 7×10^{-5} at./at. UO₂. Des mesures du gaz relâché, entre 1150 et 1350°C, par spectrométrie de masse ont permis d'obtenir les isothermes de relâchement. Le relâchement présente deux phases : une phase de relâchement rapide dit de « bouffée » et une autre de relâchement lent. Une modélisation des isothermes a été effectuée sur la base d'une loi de Fick à deux coefficients de diffusion de surface et de volume. La diffusion en surface a permis de reproduire le régime de bouffée et la comparaison des coefficients de diffusion obtenus avec ceux de la littérature montre que ce régime peut être attribué à une légère oxydation de la surface des échantillons. Le coefficient de diffusion obtenu dans le volume, reproduisant le régime diffusionnel a permis de déterminer la loi d'Arrhenius (voir la **Formule I.2**) pour la diffusion du krypton dans l'UO₂ et l'énergie d'activation de 1,7 eV déduite dans cette étude constitue une référence.

$$D = 6,7 * 10^{-17} \exp\left(-\frac{1,7}{KT}\right) \quad (\text{I.2})$$

I.2.3.c. Formation et migration de bulles de gaz

Les gaz rares sont particulièrement insolubles dans l'UO₂ et ils sont sujets à la précipitation pour former des bulles de gaz. Le principal problème lié à la formation de ces bulles est son effet néfaste sur les performances du combustible à savoir une accélération de la décohésion de joints de grains par le phénomène de gonflement, entraînant ainsi des fissures dans le combustible. Les gaz rares, piégés dans ces bulles, sont thermiquement peu

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

conducteurs, ils peuvent induire une baisse de la conductivité thermique et par conséquent à un échauffement dangereux du combustible.

Au cours des six dernières décennies, inspirés par les éventuels problèmes de gonflement des bulles, en particulier pendant les températures transitoires, de nombreux mécanismes liés à l'évolution des bulles de ces gaz ont été étudiés. Il s'agit notamment : des sites de nucléation, des mécanismes de grossissement et de migration et ainsi que de la résolution des bulles induite par irradiation. Un des éléments essentiels à la compréhension de ces mécanismes est la détermination des grandeurs physiques qui les régissent : la densité, la taille, la pression et leur évolution en fonction des conditions de l'expérimentation. Pour accéder à ces grandeurs physiques, deux techniques sont généralement utilisées au laboratoire : la microscopie électronique à transmission (MET) pour les mesures de densité de taille et de diffusion des bulles et la spectroscopie d'absorption X (SAX) pour la détermination de la pression interne de ces bulles.

Les deux mécanismes de nucléation des bulles de gaz proposés par différents auteurs sont : la nucléation homogène et hétérogène. Le premier dépend essentiellement de la concentration d'atomes de gaz et de la probabilité qu'un de ces atomes en rencontre un autre. Le second est régi par la présence de sites préférentiels de piégeage comme les pointes de fission, les cascades de déplacements, les joints de grains, les dislocations et les précipités métalliques. Après nucléation, la taille des bulles de gaz sous l'effet de la température peut évoluer grâce à deux processus de croissance :

- ✚ Le premier est le processus dit de migration et coalescence, où la bulle va se déplacer dans son ensemble jusqu'à en rencontrer une seconde pour coalescer. Ce processus va conduire à la disparition des petites bulles au bénéfice des plus grosses.
- ✚ Le deuxième mécanisme est la maturation d'Oswald, qui consiste en la remise en solution puis la réabsorption des atomes de gaz présents dans les bulles.

Pour illustrer les mécanismes de nucléation et de croissance, Michel et al. [83] ont étudié la formation des bulles de krypton dans du dioxyde d'uranium fritté. Des lames minces ont été préparées à l'aide de la technique Tripode puis implantées aux ions krypton de 250 keV à une fluence de 7×10^{15} at.cm⁻² (ce qui représente une concentration de 1 %). Ensuite, les échantillons ont été recuits sous Ar-5 % H₂ à différentes températures 600°C/12 h, 1000°C/12 h et 1400°C/4 h et 1500°C/2 h et enfin caractérisés en microscopie électronique à transmission. Les résultats des observations MET sont représentés sur la [Figure I.21](#). Les images montrent la formation des bulles de krypton après implantation. Ces résultats mettent en évidence un grossissement des bulles avec la température.

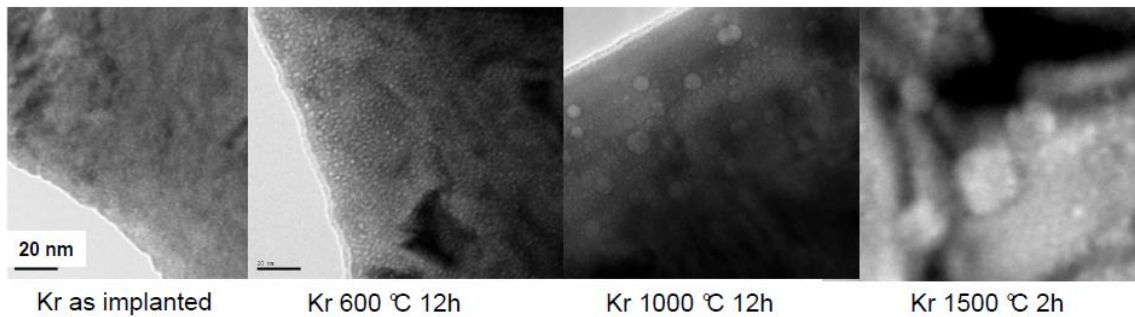


Figure I.21 : Images MET des lames minces UO_2 implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence $7 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ tel qu'implantée et recuites à 600°C, 1000°C et 1500°C [80].

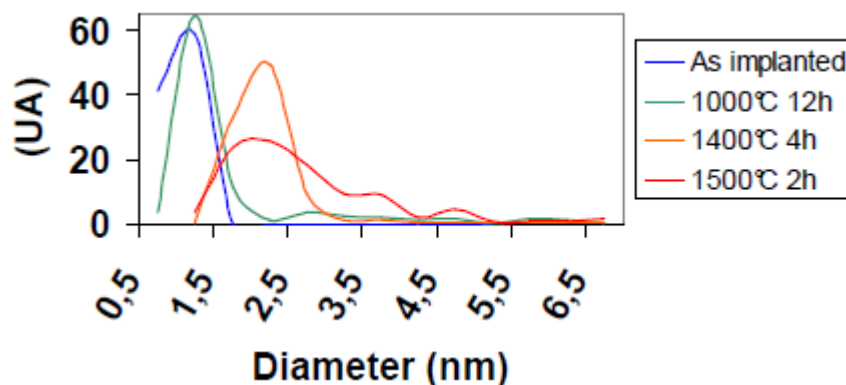


Figure I.22 : Evolution des distributions en taille des bulles observées dans les lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie de 250 keV à la fluence $7 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ [80].

Sur la **Figure I.22**, les auteurs montrent une évolution des distributions en taille des bulles en fonction de la température de recuit. En effet, une distribution centrée sur un diamètre d'environ 1 nm dans l'échantillon tel qu'implanté, puis cette distribution devient légèrement plus étalée après recuit à 1000°C pendant 12 h. Après recuit à 1500°C pendant 2 h, non seulement la distribution s'étale mais ils observent également un déplacement du pic vers un diamètre d'environ 2 nm, illustrant un grossissement des bulles nanométriques initiales. Il faut noter que l'échantillon recuit à 1500°C pendant 2 h présente une population de bulles légèrement différente des autres.

Evans et al. [49] ont également étudié la formation et l'évolution des bulles de krypton et les mécanismes responsables du relâchement du gaz dans le dioxyde d'uranium. Des échantillons ont été implantés avec des ions krypton de 200 keV à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Ensuite, ils ont été recuits et caractérisés avec deux techniques la microscopie électronique à transmission et la Spectroscopie de relâchement thermique (TDS). A une température de recuit inférieure à 400°C, les images MET ne confirment pas la formation des bulles. En revanche, après 600°C des bulles d'une taille moyenne de 1,5 nm et avec une densité de 10^{24} m^{-3} ont été observées. Dans cette étude, plusieurs zones ont été identifiées, définies par les symboles "x", "l" et "v" sur **Figure I.23**, pour un examen approfondi au cours

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

des recuits successifs à 1370°C. De cette manière, les mécanismes de migration, de coalescence et de disparition des bulles ont été observés. Cependant, le phénomène de résolution thermique des bulles et la formation des précipités solides de krypton n'ont pas pu être observés. A très hautes températures, les auteurs ont constaté la formation de bulles bimodale. Ils en ont conclu que le relâchement du gaz est dû principalement à la migration.

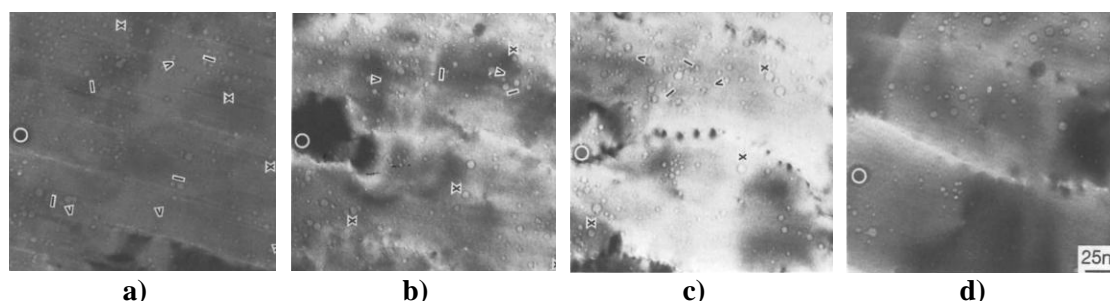


Figure I.23 : Images MET illustrant l'effet d'un recuit thermique à 1370°C sur les bulles dans des lames minces d'UO₂. Une seule zone de la surface est suivie, avec un cercle à gauche marquant le même point dans chaque micrographie. Des exemples de comportement des bulles sont marquées, avec "x", "l" et "v" signifiant respectivement : la disparition, la coalescence et la migration des bulles durant le recuit.

Si la formation de bulles des gaz rares a été maintes fois observée expérimentalement dans le combustible nucléaire, la mobilité de ces bulles reste encore mal comprise. Les nombreux modèles développés dans la littérature s'accordent toutefois sur un point essentiel : le rôle majeur que jouent les défauts de types lacunaires dans la migration des bulles. La mise en équilibre de bulles en surpression tout comme la mobilité des bulles une fois cet équilibre atteint, vont ainsi dépendre de l'apport de lacunes par le matériau environnant.

Une autre étude sur le comportement des bulles de l'iode et de krypton a été réalisée par Chkuaseli et Matzke [84]. L'implantation des deux gaz a été effectuée à température ambiante à une énergie des ions de 40 keV et à une fluence de 10^{16} at.cm⁻². Ensuite, des images MET ont été prises sur les échantillons à différentes températures de recuit de 500°C à 1500°C. Les densités et les rayons moyens des bulles déduits de ces images ont été comparés aux résultats théoriques d'un modèle développé par les auteurs. Le modèle ne tient pas compte de la maturation d'Oswald. Il considère que les gaz sont insolubles dans l'UO₂ et que le coefficient de diffusion des bulles dépend des deux mécanismes de diffusion en surface et en volume. La **Figure I.24** montre que des bulles avec des rayons allant de 1 à 4 nm ont été observées à partir de 900°C; la taille (resp la densité) augmente (resp diminue) en fonction de l'augmentation de la température de recuit. L'évolution de ces deux paramètres est similaire pour les différents gaz. La migration et la coalescence sont supposées être les mécanismes responsables du grossissement des bulles à une température supérieure à 1100°C. Cette migration des bulles de produits de fission est causée principalement par le mécanisme de diffusion en volume.

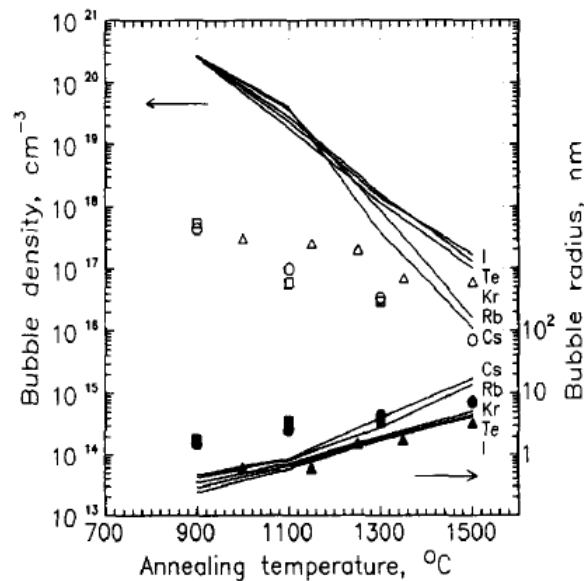


Figure I.24 : La densité théorique (en lignes continues) et expérimentale (symboles ouverts) des bulles de gaz volatils et leur rayon dans l'UO₂ après recuit 1 h en fonction de la température. Triangle : Krypton, carré : iode [84].

I.2.4. Comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium

Le comportement de l'hélium dans les combustibles à base d'uranium ou de plutonium (UO₂, UPuO₂) joue un rôle important dans la stabilité des combustibles dans les réacteurs nucléaires. La rétention des gaz rares est un critère pour évaluer l'efficacité des céramiques nucléaires. Le comportement des gaz de fission comme le xénon et le krypton a été largement étudié au cours de ces cinquante dernières années. Cependant, l'hélium produit par la désintégration α des actinides mineurs, la fission ternaire ou la réaction $^{17}\text{O} (n, \alpha) ^{14}\text{C}$, a attiré peu d'attention. L'intérêt pour le comportement d'hélium dans les céramiques nucléaires a retrouvé un certain élan ces derniers temps avec la perspective de développer des systèmes nucléaires capables de transmuter les actinides mineurs. La rétention de l'hélium dans la matrice dépend essentiellement de sa position dans le réseau cristallin et la présence de défauts lacunaires.

Le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium a été largement étudié au laboratoire CEMHTI notamment dans le cadre de la thèse de G. Martin [85]. Les mécanismes de diffusion, l'énergie d'activation et la température de relâchement d'hélium ont été caractérisés grâce aux techniques nucléaires. Dans la littérature, nous pouvons trouver également des informations sur la précipitation d'hélium et sa remise en solution dans l'UO₂.

I.2.4.a. Localisation de He dans la maille cristalline de UO₂

Contrairement aux produits de fission qui nécessitent un espace plus gros pour leur incorporation, l'hélium devrait être facilement insérable dans une matrice d'UO₂ [35]. Trois sites de localisation prédits par la théorie peuvent accueillir les atomes d'hélium : le site

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

interstitiel octaédrique (SIO), la lacune d'uranium (V_U) et la lacune d'oxygène (V_O) (voir [Figure I.25](#)).

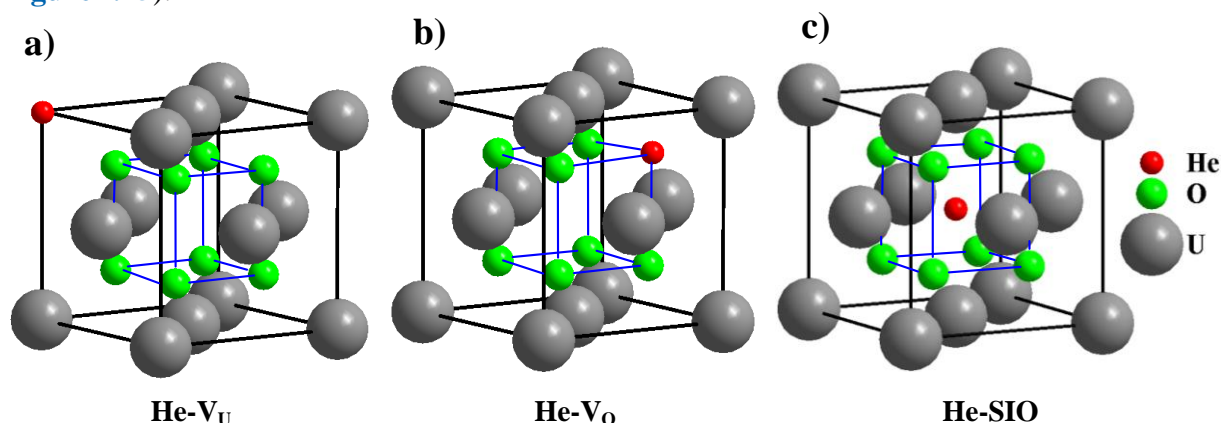


Figure I.25 : Sites d'incorporation d'hélium dans la maille cristalline d' UO_2 .

La seule étude expérimentale, publiée dans la littérature, sur la localisation d'hélium dans la maille cristalline d' UO_2 a été réalisée par Garrido et al. [86]. L'hélium 3 a été implanté à une énergie de 100 keV et à une fluence de 10^{16} at.cm⁻² dans des monocristaux d' UO_2 orientés suivant l'axe principal $\langle 001 \rangle$, polis puis recuits 1400°C sous atmosphère d'argon contenant 10 % d'hydrogène. Les analyses des échantillons tels que implantés à l'aide de la technique de canalisation par faisceau d'ions (cette technique sera détaillée dans le deuxième chapitre), réalisées au laboratoire CEMHTI, révèlent que l'hélium est majoritairement localisé dans les sites octaédriques. Comme représenté sur la [Figure I.25.c](#), l'hélium occupe préférentiellement le centre de la maille cristalline d' UO_2 qui est un site sensé être vacant dans un échantillon stœchiométrique vierge.

Cette étude de localisation d'hélium a été également abordée par une approche théorique. La première modélisation atomistique, qui a pu donner une estimation de l'énergie d'incorporation d'hélium dans l' UO_2 , a été réalisée dans le début des années 1990 par Grimes et al. [87]. Des calculs ab-initio ont permis dix ans plus tard d'estimer les positions les plus stables pour l'hélium dans la matrice UO_2 . Les énergies recueillies dans la littérature sont regroupées dans le [Tableau I.8](#).

	He- V_U	He- V_O	He-SIO
Crocombette [35]	0,2	1,8	1,3
Petit [76]	-7,4	2,2	1,3
Freyss [36]	0,4	2,4	-0,1
Govers [88]	-0,2	-0,23	-0,1
Yun [89]	1,8	3,2	2,5

Tableau I.8 : Energies d'incorporation d'hélium calculées avec différentes méthodes dans l' UO_2 pour les différents sites de la structure fluorine : le site d'uranium (V_U), le site d'oxygène (V_O) et le site octaédrique (SIO).

Nous pouvons constater une grande dispersion dans les valeurs et tous les travaux ne donnent pas des résultats unanimes. D'après Freyss et al. le site le plus stable est le site

Recherche bibliographique

octaédrique, avec une énergie d'incorporation négative estimée à $-0,1$ eV. Les résultats de Yun et al suggèrent en revanche que l'hélium n'est stable en position interstitielle qu'en l'absence de lacunes d'uranium qui offrent le site de moindre énergie. Sauf pour Govers, notons que les auteurs montrent que la lacune d'oxygène est le site le moins favorable pour recueillir un atome d'hélium. Par ailleurs, les énergies d'incorporation des atomes d'hélium sont faibles par rapport à celles des ions lourds (I, Kr) ce qui indique une faible interaction d'hélium avec l'environnement dans UO_2 .

I.2.4.b. Diffusion de l'hélium dans UO_2

La migration de l'hélium est bien évidemment une condition nécessaire à la nucléation et à la croissance de bulles d'hélium dans l' UO_2 et ainsi qu'à son relâchement en dehors de l'échantillon. Deux processus sont possibles pour la migration d'hélium à savoir une diffusion intergranulaire et intragranulaire. Les deux mécanismes de diffusion ont été étudiés par G. Martin [90;91] en utilisant l'analyse par réaction nucléaire (NRA). Il a suivi l'évolution de l'hélium implanté dans du dioxyde d'uranium polycristallin et monocristallin. Un dispositif expérimental a été conçu pour suivre en temps réel la désorption de l'hélium dans l' UO_2 et l'évolution des profils d' ^3He en fonction de la température de recuit. Des analyses avec une μ -sonde nucléaire ont également permis de caractériser la distribution spatiale d'hélium à l'échelle d'un grain et d'étudier l'influence de la microstructure des échantillons sur la migration de l'hélium. Ce travail a mis en évidence le rôle particulier des joints de grain et des défauts d'irradiation dans le processus de relâchement de l'hélium.

Les résultats expérimentaux indiquent que les joints de grain sont des chemins préférentiels pour la diffusion et le relâchement d'hélium comme nous pouvons le constater sur la **Figure I.26**. Les zones représentées en jaune correspondent aux endroits où l'hélium est toujours présent malgré un recuit thermique de 1000°C . En revanche les zones en bleue représentent les joints de grains où nous constatons la faible concentration d'hélium après recuit.

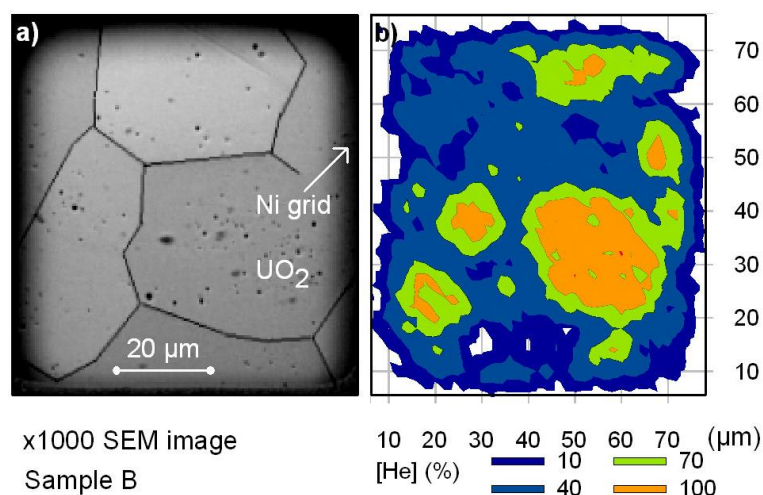


Figure I.26 : Cartographie d'hélium (a) et image optique correspondante (b) d'un échantillon UO_2 , après une montée en température jusqu'à 1000°C [91].

Le dioxyde d'uranium et son comportement sous irradiation

Ces travaux ont également permis de déterminer des grandeurs physiques quantitatives caractéristiques du comportement de l'hélium dans UO_2 (coefficient de diffusion, énergie d'activation...etc.) et de mettre en évidence le rôle crucial des défauts lacunaires dans la diffusion d'hélium. La **Figure I.27** représente une comparaison entre deux profils d'hélium, avant et après recuit, réalisés sur deux échantillons un implanté juste en hélium (G1) et le deuxième (G2) implanté hélium et irradié brome [92]. Le profil d'hélium de G1 s'est étalé et affaïssé lors du recuit à 800°C . En revanche, le profil d'hélium de G2 qui a subi une irradiation avec des ions lourds rapides est quasiment inchangé après recuit. La mobilité de l'hélium a donc été réduite de manière importante du fait de la présence de défauts d'irradiation à la surface des échantillons.

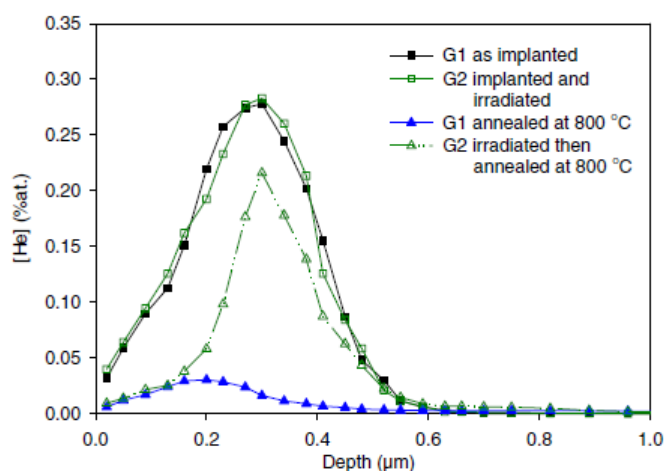


Figure I.27 : Profils d'hélium en profondeur dans des échantillons d' UO_2 implantés à une énergie de $0,1 \text{ MeV}$ et à une fluence de $7 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$, puis recuits à 800°C . G1 : non irradié et G2 irradié en brome 220 MeV à une fluence de $3 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ [92].

Les coefficients de diffusion intergranulaire (D_{inter}) et intragranulaire (D_{intra}), qui correspondent respectivement à la diffusion à l'intérieur et au voisinage des joints de grains, sont représentés sur la **Figure I.28**. Le D_{intra} est de l'ordre de $10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ entre 700°C et 1100°C , il est comparable à ce qui a été trouvé par Ruffe [93] et Sung [94] sur les monocristaux infusés en hélium. La faible valeur de D_{intra} a été associée à la présence de défauts d'implantation qui ralentit la migration d'hélium dans le dioxyde d'uranium. La valeur de D_{inter} est de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ avec une énergie d'activation de $1,9 \text{ eV}$.

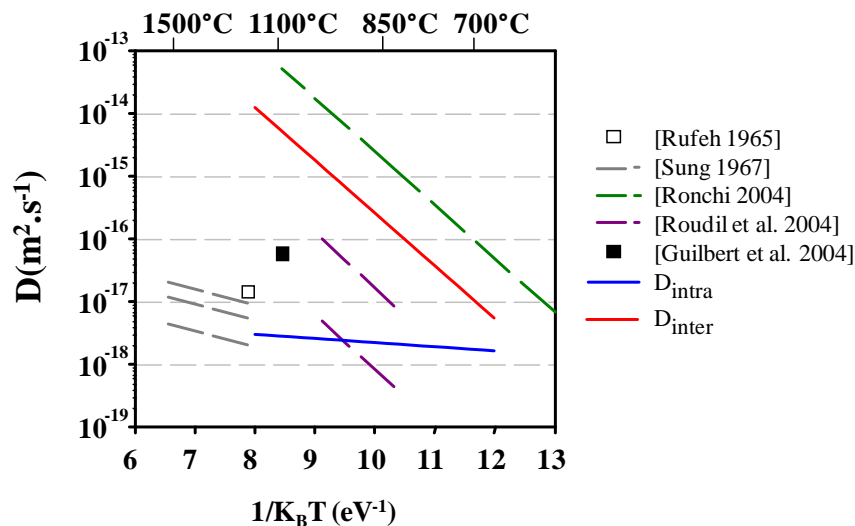


Figure I.28 : D_{intra} et D_{inter} comparés aux coefficients de diffusion disponibles dans la littérature.

La valeur du coefficient de diffusion d'hélium au voisinage des joints de grains est proche de celle déterminée dans de l' $(^{238}\text{Pu}_{0.1}\text{U}_{0.9})\text{O}_2$ stocké pendant 2 ans [95], à un ordre de grandeur près. Dans cette étude, les auteurs observent des bouffées de relâchement d'hélium dans un matériau très fauté par son auto-irradiation. Ce phénomène est associé au relâchement de l'hélium localisé près des joints de grains du matériau. Près des joints de grains, les défauts se recuisent et permettent la diffusion rapide de l'hélium.

Yun [96] et Grimes [89] ont modélisé le mécanisme de diffusion d'hélium à l'échelle atomique. Ils ont calculé les barrières d'énergie que doivent franchir les atomes d'hélium pour passer d'un site octaédrique à un autre. Trois chemins possibles ont été étudiés : soit l'hélium passe directement d'un site octaédrique à un autre ce qui demande une énergie de 2,97 - 3,8 eV, soit il passe par une lacune d'uranium ou d'oxygène pour récupérer au final le site octaédrique ce qui demande bien évidemment moins d'énergie. L'énergie de passage de l'hélium via une lacune d'oxygène est faible par rapport à celle de la lacune d'uranium. Cela ne justifie pas que l'hélium prendra ce parcours. Les auteurs ont expliqué que l'hélium passera préférentiellement par la lacune d'uranium où la densité d'électron est plus faible.

Position initiale et finale de l'hélium	Grimes et al. [86]	Y.Yun et al. [93]
SIO -SIO	3,8	2,97
SIO-V _U -SIO	0,24	0,79
SIO-V _O -SIO	0,38	0,41

Tableau I.9 : Barrière d'énergie calculée pour la migration d'hélium entre deux sites interstitiels octaédriques SIO.

I.2.4.c. Solubilité de l'hélium dans UO₂

En chimie, la solubilité d'un composé ionique, atomique ou moléculaire, appelé soluté, est la concentration maximale de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un solvant à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. Dans le cas de la solubilisation d'un gaz rare dans un solide, le soluté est le gaz à l'état atomique et la solution est le matériau solide. Dans le cadre de la thèse, ces deux éléments sont l'hélium et le dioxyde d'uranium respectivement. La saturation est donc la conséquence d'un état d'équilibre qui s'établit entre la concentration de l'élément considéré dans la phase gazeuse et la phase solide.

Il existe quelques travaux dans la littérature sur la solubilité de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. La connaissance de ce paramètre va nous permettre d'évaluer la quantité maximale d'atomes d'hélium pouvant être hébergés dans le réseau sans qu'il y ait précipitation. Afin d'estimer sa solubilité, l'hélium est généralement infusé à une concentration proche de la saturation dans l'UO₂ poly ou monocristallin à haute pression et à haute température dans certain cas. Ensuite, les échantillons sont recuits à des hautes températures et l'hélium relâché est analysé par un spectromètre de masse.

Les premières mesures de solubilité ont été réalisées par Rufe et al. [93] sur une poudre de dioxyde d'uranium (taille des fragments ~ 4µm). La poudre a été disposée sous une pression de 5 MPa à 10 MPa d'hélium entre 1200°C et 1300°C. Pour estimer la quantité d'hélium infusé, les échantillons sont dissous dans un sel fondu de Na₂CO₃-KNO₃ dans un four à induction. Une quantité connue d³He est ajoutée au gaz qui s'échappe de l'UO₂ dissous. Le gaz est ensuite analysé grâce à un spectromètre de masse qui mesure le rapport d³He sur ⁴He. En supposant que la concentration d'hélium à la surface de l'échantillon suit une loi de Henry, l'auteur évalue la solubilité de l'hélium à 1200°C et 1300°C à respectivement $6,71 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $3,23 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Des travaux similaires ont été menés par Sung [94] sur des poudres monocristallines d'UO₂, avec des grains de 10 µm de diamètre. Les échantillons ont ensuite été disposés sous des pressions d'hélium de 5 MPa, de 7 MPa et de 9 MPa. Les échantillons infusés sont ensuite dissous dans de l'acide nitrique. Le gaz est comme précédemment analysé grâce à un spectromètre de masse qui mesure le rapport d³He sur ⁴He. La solubilité de l'hélium déduite par l'auteur varie entre $5,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (à 5 MPa à 1200°C) et $19,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (à 9 MPa à 1500°C). L'énergie de solution est estimée à environ 1,3 eV par atome.

Récemment, Maugeri et al. [97] ont développé un outil dédié principalement à l'étude de la solubilité et le relâchement de l'hélium dans l'UO₂. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons mono et polycristallins. Le premier résultat de la solubilité de l'hélium dans UO₂ monocristal, infusé à 1523 K et 100 MPa, obtenu par les auteurs est égal à $5,1 \times 10^{-4} \pm 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La solubilité mesurée sur deux échantillons polycristallins, infusés à 1523 K 50 MPa durant 2 h et à la même température et à 100 MPa pendant 1 h, est respectivement 9 et 160

Recherche bibliographique

fois supérieure à ce qui a été mesuré sur le monocristal. Les auteurs ont attribué cette différence de solubilité par le piégeage d'hélium dans les joints de grains du polycristal.

La **Figure I.29** montre que la solubilité mesurée par Rufeh (avec une extrapolation des valeurs à hautes pressions) est deux fois supérieure à celle mesurée par Sung dans les mêmes conditions thermodynamiques et trois fois supérieure à celle mesurée par Maugeri dans un monocristal. Cette surestimation pourrait être attribuée au fait que Rufeh ait utilisé de très petites particules et que l'hélium soit piégé dans la porosité générée lors de l'élaboration du matériau par frittage.

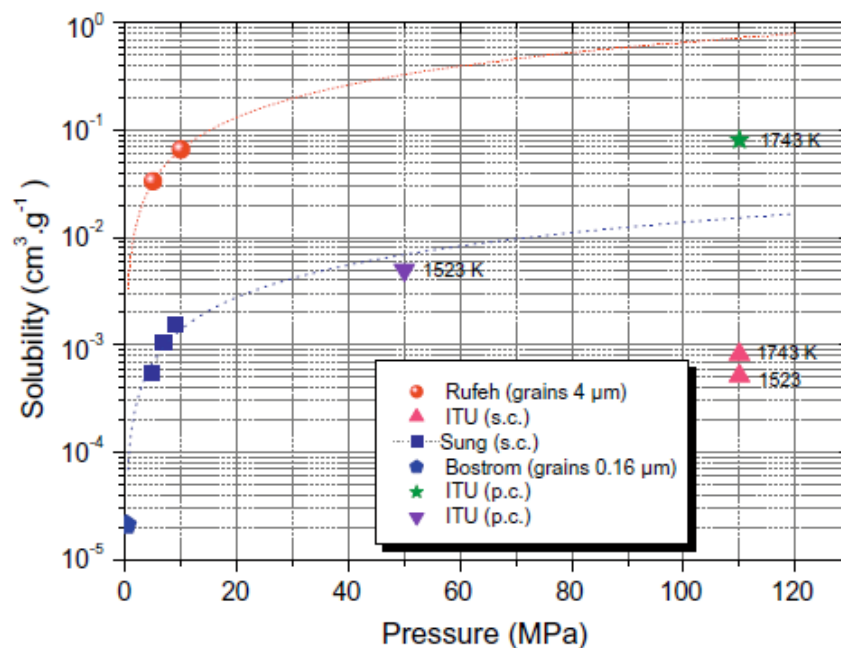


Figure I.29 : Résumé de la solubilité de l'hélium dans UO₂ mesurée par différents auteurs [97].

I.2.4.d. Formation de bulles d'hélium et son relâchement

En général, la précipitation des espèces sous forme de bulles de gaz conduit au gonflement du combustible et à la dégradation de ses propriétés mécaniques. Le processus de nucléation, de croissance, de migration et de coalescence de bulles de gaz sont des mécanismes régis par la présence de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés) et l'état de la microstructure du matériau (les joints de grains, les dislocations). L'évolution de la taille d'une bulle de gaz est régie par la concentration de défauts présents proche d'elle. Une absorption d'un défaut lacunaire se traduira par une croissance de bulle, alors qu'à l'inverse une adsorption d'un interstitiel diminuera sa taille [98].

La précipitation de l'hélium en fonction de la température a été étudiée par Sattonnay et al. [99;100] dans des monocristaux polis puis recuits à 1400°C sous atmosphère d'argon

contenant 10 % d'hydrogène. Des lames minces de ces échantillons ont été implantées en hélium 3 d'énergie de 7 keV à des fluences de 7×10^{15} at.cm⁻² et à $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻² (concentrations respectives d'environ 1 at.% et 5 at.% au centre des lames minces). Après implantation, des boucles de dislocation ont été observées (voir **Figure I.30.a**). La température à laquelle des bulles d'hélium apparaissent en MET est de 600°C, comme le montre la **Figure I.30.b**. La température seuil de 600°C correspond probablement au dépiégeage d'atomes d'hélium des défauts induits par irradiation, ce qui indique que la diffusion d'hélium devrait se produire en dessous de 600°C dans un cristal UO₂ parfait. La taille des bulles formées est d'environ 25 nm à basse fluence et atteint de 100 à 200 nm à la plus haute fluence. Les auteurs ont constaté la formation de cloques, comme le montre la **Figure I.30.c**, après recuit à 600°C à la surface de l'échantillon implanté à $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻². La formation de cloques induit un gonflement et un fort stress dans UO₂. Le travail réalisé par Roudil et al. vient [101] de confirmer cette formation de bulles d'hélium dans l'UO₂. Garrido et al. [102] démontrent que l'implantation du dioxyde d'uranium monocristallin en hélium 20 keV à 2×10^{17} at.cm⁻² est responsable d'une part de la formation de nanobulles de gaz et d'autre part de la fracture de l'échantillon.

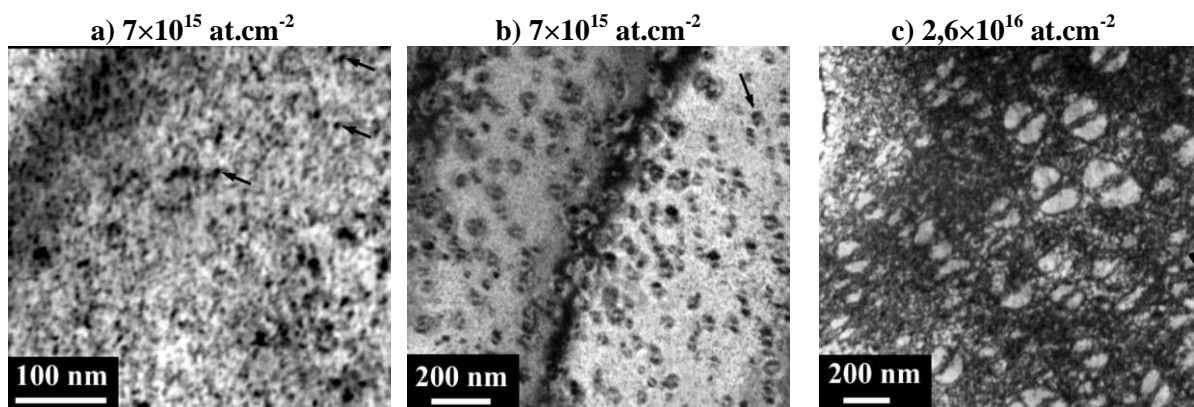


Figure I.30 : Images MET de lames minces de monocristaux d'UO₂ implantés en hélium. L'échantillon implanté 7×10^{15} at.cm⁻² (a) tel qu'implanté et (b) recuit à 600°C. (c) L'échantillon implanté $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻² et recuit 600°C. La formation de dislocations, de bulles d'hélium et de cloques ont été observées, indiquées par des flèches [99].

La formation de bulles de gaz peut avoir des effets critiques. Guilbert et al. [103] rapportent un endommagement de la surface de disques polycristallins d'UO₂ implantés en 3 He de 1 MeV à une fluence de 5×10^{16} at.cm⁻², soit une concentration maximale de 1 % at. à 2 μm de la surface. A partir d'une température de recuit de 500°C, les auteurs observent la formation de cratères d'environ 2 μm de profondeur à la surface de l'échantillon. Ils sont causés par la précipitation d'hélium au pic d'implantation, qui entraîne le cloquage du matériau. Après un recuit à 600°C, la quasi-totalité de la surface est endommagée.

I.3. Conclusions

Les études antérieures menées sur le comportement des produits de fission et les particules α dans le dioxyde d'uranium sont nombreuses. Des travaux utilisant différentes

Recherche bibliographique

techniques de caractérisation (MET, MEB, SAX, NRA... etc) ont mis en évidence les effets de l'irradiation, de la température et de la présence de bulles de gaz (Kr, I ou He) sur les propriétés physiques de UO_2 . Ces phénomènes résultent de la création de défauts dans l'arrangement atomique cristallin et de l'évolution de ceux-ci dans le temps en fonction de leur environnement (température, présence d'impuretés). Les méthodes numériques (ab-initio, potentiel empirique), malgré une grande dispersion de leurs résultats, montrent le grand rôle que peuvent jouer les défauts lacunaires notamment dans le piégeage des produits de fission. Les objectifs de cette thèse ont été fixés sur la base de questions fondamentales qui restent ouvertes et dont les réponses sont indispensables pour mieux prévoir le comportement du combustible en réacteur grâce à la simulation. Quel est le rôle des défauts lacunaires dans le comportement des gaz comme l'iode, le krypton et l'hélium dans le dioxyde d'uranium?

I.4. Les objectifs de la thèse

Cette thèse est réalisée dans le cadre du programme européen F-BRIDGE (**B**asic **R**esearch for **I**nnovative **F**uel **D**esign for **GEN IV** systems). Le projet s'inscrit dans le cadre de la recherche fondamentale et d'innovation sur les combustibles et les matériaux de gainage des réacteurs nucléaires génération IV. Il a pour ambition d'établir un pont entre la recherche fondamentale et les applications technologiques. Le programme est divisé en plusieurs tâches, qui sont réalisées grâce à une large collaboration de plusieurs laboratoires européens. Il allie des études théoriques et expérimentales, dont l'objectif est de mieux comprendre les phénomènes complexes qui ont lieu dans les combustibles ou les gaines sous irradiation dans le réacteur. Les deux approches théoriques et expérimentales sont nécessaires et complémentaires, elles permettent de comprendre et également d'interpréter les phénomènes observés dans l'objectif de simuler le comportement en réacteurs pour extrapoler à des nouvelles conditions de fonctionnement comme celles prévues dans la génération IV.

Les principaux objectifs de F-BRIDGE sont :

- ✚ L'obtention des données, mécanismes et modèles pour une meilleure description du combustible UO_2 sous irradiation,
- ✚ D'assurer le transfert entre recherche fondamentale et les questions technologiques liées à des systèmes de génération IV et illustrant l'effort d'intégration par le biais d'une modélisation multi-échelle sur le modèle UO_2 ,
- ✚ Évaluer les implications technologiques d'un combustible sphérique (et non plus de la forme de pastilles) pour les systèmes GEN IV,
- ✚ D'assurer la diffusion des résultats, l'éducation et la formation dans le domaine de la R & D sur le comportement du combustible.

Dans ce contexte, le laboratoire CEMHTI a accepté une tâche de recherche située dans le 1er axe des objectifs de F-BRIDGE. Cette tâche consiste à mieux comprendre le comportement du combustible UO_2 sous irradiations. Au CEMHTI, nous ne disposons pas du

matériel nécessaire afin de recréer l'environnement hostile des réacteurs. Cependant, à l'aide d'accélérateurs de particules (ions lourds, hélium) nous avons la possibilité d'implanter et d'irradier des échantillons d' UO_2 et, par la suite, d'analyser à l'aide de différentes techniques fines les conséquences de l'irradiation dans la matière. Cette approche permet d'étudier séparément les effets qui peuvent conduire à l'endommagement des matériaux sous irradiation en contrôlant les conditions d'irradiations (dpa, PKA, température.....). Elle permet aussi d'utiliser des techniques de caractérisation fines qui sont très difficiles voire impossibles à mettre en œuvre sur les matériaux irradiés en réacteurs car trop radioactifs. Ces expériences s'inscrivent dans une démarche de validation expérimentale des outils de simulation en cours de développement concernant l'endommagement sous irradiation et le transport des espèces dans le dioxyde d'uranium, modèle du combustible.

Les objectifs de cette thèse ont été fixés sur la base des questions qui restent posées dans ces deux domaines. Ce travail se focalise sur les deux problématiques suivantes avec un dénominateur commun, celui d'observer les processus primaires à l'échelle atomique pour mieux comprendre les évolutions induites en conditions extrêmes que constituent les irradiations en réacteur.

- L'identification des défauts lacunaires induits par irradiation aux ions lourds dans le dioxyde d'uranium et leur évolution en fonction de la température
- Approfondir l'étude expérimentale du comportement de l'hélium, en particulier sa localisation dans le cristal UO_2 , sa migration et son éventuelle interaction avec les défauts lacunaires.

Ainsi deux études ont été menées en parallèle (voir la [Figure I.31](#)).

D'une part les défauts lacunaires induits par irradiations avec des ions lourds, iode et krypton, tous deux produits de fission présentant des propriétés chimiques différentes et donc des comportements différents (comme cela a été évoqué dans cette étude bibliographique), dans le dioxyde d'uranium ont été étudiés par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS). Les irradiations iode ont été réalisées avec une énergie de 8 MeV à deux fluences différentes 1×10^{13} et 5×10^{15} at.cm^{-2} . Pour le krypton est implanté à fortes fluences 5×10^{15} , 1×10^{16} et 3×10^{16} at.cm^{-2} à deux énergies distinctes 3,5 et 4 MeV. Les stades de recuits des défauts lacunaires et la précipitation des espèces seront sondés par la spectroscopie d'annihilation de positons.

D'autre part, la localisation des atomes d'hélium dans le cristal de dioxyde d'uranium et son évolution en fonction de la température de recuit ont été étudiées en utilisant la technique de canalisation couplée à l'analyse par réaction nucléaire (NRA/C). En parallèle l'endommagement induit par l'introduction de l'hélium (implantation) a été suivi par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford en canalisation (RBS/C) et NRA/C pour le désordre sur les deux sous-réseaux Uranium et Oxygène et par spectroscopie d'annihilation de positons pour les défauts lacunaires. Pour ce travail des échantillons d' UO_2 ont été implantés avec de l'hélium 3 à une énergie de 50 keV à des fluences allant de 10^{14} à 10^{16} at.cm^{-2} .

Recherche bibliographique

Le but ultime de ces travaux de thèse et par ailleurs ceux réalisés dans le cadre du projet F-Bridge, consiste à alimenter une base de données avec des paramètres qui régissent le comportement de l' UO_2 sous irradiations (défauts induits, site de localisation des particules, stades de recuits des défauts, coefficients de diffusions, énergie d'activation... etc) en fonction des conditions de l'expérimentation. La base de données sera intégrée dans un code de calcul. Ce(s) code(s) de calculs serviront quant à eux à prévoir le comportement du dioxyde d'uranium au sein d'un réacteur nucléaire de génération IV. Telle est, de nos jours, la démarche à suivre avant l'approbation d'un nouveau concept expérimental.

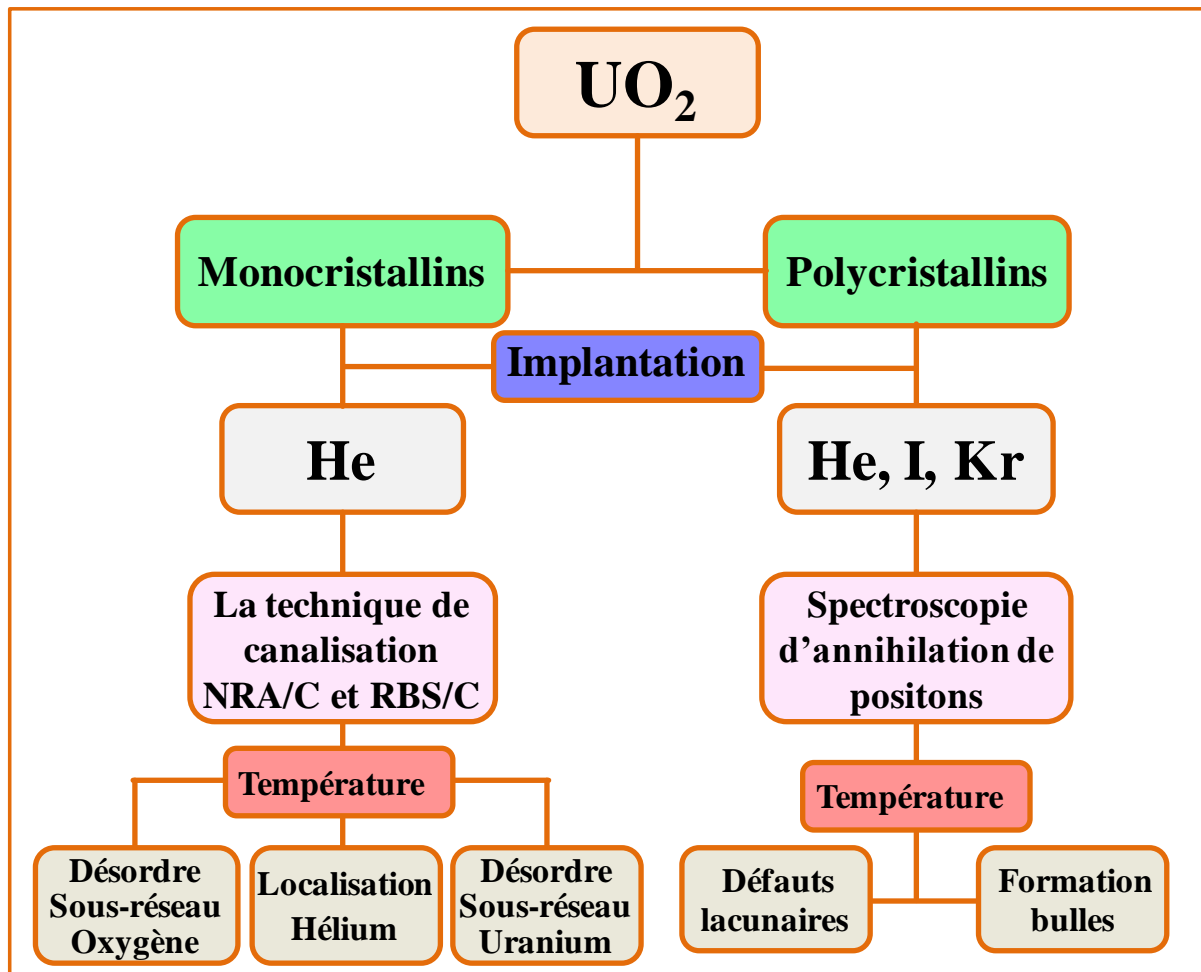


Figure I.31 : Schéma représentant les principaux objectifs de la thèse.

I.5. Bibliographie

- [1] H. Masson, M.F. Debreuille, J.M. Gras, C. R. Chimie, 7 (2004) 1227.
- [2] T. Abram, S. Ion, Ener. Policy, 36 (2008) 4323.
- [3] D. Haas, D.J. Hamilton, Progress in Nuclear Energy, 49 (2007) 574.
- [4] J.G. Marques, Energy. Convers. Manage, 51 (2010) 1774.
- [5] R. Dautray, "Les perspectives de l'énergie nucléaire dans le cadre des changements climatiques", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 333 (2001) 811.
- [6] C. Ferry, J.P. Piron, A. Ambard, J. Nucl. Mater, 407 (2010) 100.
- [7] C. Fazio, A. Alamo, A. Almazouzi, S. De Grandis, D. Gomez-Briceno, J. Henry, L. Malerba, M. Rieth, J. Nucl. Mater, 392 (2009) 316.
- [8] H. Matzke, Solid. State. Ionics 12 (1984) 25.
- [9] M. Barrachin, R. Dubourg, S. de Groot, M.P. Kissane, K. Bakker, J. Nucl. Mater, 415 (2011) 104.
- [10] DEN. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, 2006.
- [11] T. Allen, J. Busby, M. Meyer, D. Petti, Materialstoday, 12 (2010) 13.
- [12] T.A. Lennox, D.N. Millington, R.E. Sunderland, Progress in Nuclear Energy, 49 (2007) 589.
- [13] V. Bhatnagar, M. Deffrennes, M. Hugon, P. Manolatos, K. Ptackova, G. Van Goethem, S. Webster, Nucl. Engine & Design, 241 (2011) 3376.
- [14] D. Olander, J. Nucl. Mater, 389 (2009) 1.
- [15] F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.-C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nucl. Instr. & Meth. B, 136-138 (1998) 465.
- [16] G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, S. Maillard, Nucl. Instr. & Meth. B, 269 (2011) 1727.
- [17] M. Freyss, T. Petit, J.P. Crocombette, J. Nucl. Mater, 347 (2005) 44.
- [18] J.R. Macewan, R.L. Stoute, J. Nucl. Mater, 21 (1967) 70.
- [19] H. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss, Nucl. Instr. & Meth. B, 166-167 (2000) 920.
- [20] M. Idiri, T.L. Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, Phys. Rev. B, 70 (2004) 014113.
- [21] Q. Yin, S.Y. Savrasov, Phys. Rev. Lett, 100 (2008) 225504.
- [22] B.T.M. Willis, Proc. R. Soc. Lond. A, 274 (1963) 122.
- [23] B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, Eur. Phys. J. B, 69 (2009) 203.
- [24] T. Meek, M. Hu, J. Haire, "For the Waste Management 2001 Symposium", Tucson, Arizona, February 25–March 1, 2001.
- [25] F. Valdivieso, V. Francon, F. Byasson, M. Pijolat, A. Feugier, V. Peres, J. Nucl. Mater, 354 (2006) 85.
- [26] L. Nowicki, A. Turos, F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J. Jagielski, H. Matzke, Nucl. Instr. & Meth. B, 136-138 (1998) 447.
- [27] W. Dornelas, P. Lacombe, J. Nucl. Mater, 21 (1967) 100.
- [28] C. Kittel, "Physique de l'état solide", Dunod, 1994.
- [29] A.D. Murray, B.T.M. Willis, J. Sol. Sta. Chem, 84 (1990) 52.
- [30] F. Garrido, R.M. Ibberson, L. Nowicki, B.T.M. Willis, J. Nucl. Mater, 322 (2003) 87.

Recherche bibliographique

- [31] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, D. Steele, R.I. Taylor, B.T.M. Willis, *Solid. State. Communications*, 8 (1970) 171.
- [32] H.Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, *Appl. Phys. Lett*, 93 (2008) 201903.
- [33] D.J.M. Bevan, I.E. Grey, B.T.M. Willis, *J. Sol. Stat. Chem*, 61 (1986) 1.
- [34] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev*, 140 (1965) 1133.
- [35] J.P. Crocombette, *J. Nucl. Mater*, 305 (2002) 29.
- [36] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, *J. Nucl. Mater*, 352 (2006) 144.
- [37] F. Gupta, G. Brillant, A. Pasturel, *Phil. Mag*, 87 (2007) 2561.
- [38] F. Gupta, A. Pasturel, G. Brillant, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 014110.
- [39] J.-P. Crocombette, D. Torumba, A. Chartier, *Phys. Rev. B*, 83 (2011) 184107.
- [40] B. Dorado, "Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations", Thèse, Marseille, France, 2010.
- [41] H.Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Iwasawa, T. Ohnuma, M. Kinoshita, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 1.
- [42] M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H.Y. Geng, M. Kinoshita, *Mater. Transa*, 47 (2006) 2651.
- [43] J.P. Crocombette, F. Jollet, L.T. Nga, T. Petit, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 104107.
- [44] H. Matzke, *J. Chem. Soc*, 83 (1987) 1121.
- [45] D.A. Andersson, T. Watanabe, C. Deo, B.P. Uberuaga, *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 060101.
- [46] M. Fraczkiewicz, "Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites", Thèse, Grenoble, France, 2010.
- [47] V.V. Rondinella, T. Wiss, *Materialstoday*, 13 (2010) 24.
- [48] H. Matzke, A. Tuross, *J. Nucl. Mater*, 114 (1983) 349.
- [49] H.E. Evans, J.H. Evans, P. Rice-Evans, D.L. Smith, C. Smith, *J. Nucl. Mater*, 199 (1992) 79.
- [50] H. Labrim, "Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons", Thèse, Orléans, France, 2006.
- [51] C. Meis, A. Chartier, *J. Nucl. Mater*, 341 (2005) 25.
- [52] J. Soullard, *J. Nucl. Mater*, 135 (1985) 190.
- [53] J. Soullard, "contribution à l'étude des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium", Thèse, Poitiers, France, 1977.
- [54] J.F. Ziegler, U. Littmark, J.P. Biersack, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon, New York, 1985.
- [55] M.F. Barthe, H. Labrim, A. Gentils, P. Desgardin, C. Corbel, S. Esnouf, J.P. Piron, *Phys. stat. sol. c*, 4 (2007) 3627.
- [56] R.S. Averback, *J. Nucl. Mater*, 216 (1994) 49.
- [57] R.M. Cornell, M.V. Speight, B.C. Masters, *J. Nucl. Mater*, 30 (1969) 170.
- [58] M.E. Gulden, *J. Nucl. Mater*, 23 (1967) 30.
- [59] M. Katz, *J. Nucl. Mater*, 31 (1969) 323.
- [60] J.A. Turnbull, R.M. Cornell, *J. Nucl. Mater*, 36 (1970) 161.
- [61] H. Matzke, J. Spino, *J. Nucl. Mater*, 248 (1997) 170.

- [62] K. Une, M. Hirai, K. Nogita, T. Hosokawa, Y. Suzawa, S. Shimizu, Y. Etoh, *J. Nucl. Mater.*, 278 (2000) 54.
- [63] K. Nogita, K. Une, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 141 (1998) 481.
- [64] H. Matzke, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 116 (1996) 121.
- [65] S. Kashibe, K. Une, K. Nogita, *J. Nucl. Mater.*, 206 (1993) 22.
- [66] T. Wiss, F-BRIDGE Fourth Plenary Meeting, March 8-10, 2011, Karlsruhe, Germany.
- [67] H. Labrim, M.F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, C. Corbel, G. Blondiaux, J.P. Piron, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 261 (2007) 883.
- [68] H. Labrim, M.F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 3262.
- [69] H. Labrim, M.F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 3256.
- [70] A. Turos, H. Matzke, S. Kwiatkowski, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 1215.
- [71] C. Lemaignan, "Matériaux pour le nucléaire", *Techniques de l'Ingénieur*, 1280.
- [72] R.W. Grimes, R.G.J. Ball, C.R.A. Catlow, *J. Phy & Chem. Sol.*, 53 (1992) 475.
- [73] G. Busker, R.W. Grimes, M.R. Bradford, *J. Nucl. Mater.*, 279 (2000) 46.
- [74] C.R.A. Catlow, M.H. Wood, *Journal de Physique Colloque C7*, (1976) 428.
- [75] G. Brillant, F. Gupta, A. Pasturel, *J. Nucl. Mater.*, 412 (2011) 170.
- [76] T. Petit, M. Freyss, P. Garcia, P. Martin, M. Ripert, J.P. Crocombette, F. Jollet, *J. Nucl. Mater.*, 320 (2003) 133.
- [77] H.J. Matzke, a critical review, *Radiation Effects*, 53 (1980) 219.
- [78] J.A. Turnbull, C.A. Friskney, J.R. Findlay, F.A. Johnson, A.J. Walter, *J. Nucl. Mater.*, 107 (1982) 168.
- [79] S.G. Prussin, D.R. Olander, W.K. Lau, L. Hansson, *J. Nucl. Mater.* 154 (1988) 25.
- [80] M. Saidy, W.H. Hocking, J.F. Mouris, P. Garcia, G. Carlot, B. Pasquet, *J. Nucl. Mater.*, 372 (2008) 405.
- [81] R.A. Verall, H.J. Matzke, I.J. Hastings, I.L.F. Ray, D.H. Rose, "Fission Gas Mobility in UO₂ Simulating a Burnup of 30 MWd/kg U²³⁵", 2nd International CNS CANDU Fuel Conference, AECL Report, Chalk River, 1989.
- [82] A. Michel, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium: mécanisme de diffusion, nucléation, grossissement de bulles", Thèse, Caen, France, 2011.
- [83] A. Michel, C. Sabathier, G. Carlot, P. Garcia, E-MRS, Nice, France, 9-13 mai 2011.
- [84] V.F. Chkuaseli, H. Matzke, *J. Nucl. Mater.*, 223 (1995) 61.
- [85] G. Martin, "Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium", Thèse, Orléans, France, 2007.
- [86] F. Garrido, L. Nowicki, G. Sattonnay, T. Sauvage, L. Thomé, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 219–220 (2004) 196.
- [87] R.W. Grimes, R.H. Miller, C.R.A. Catlow, *J. Nucl. Mater.*, 172 (1990) 123.
- [88] K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.*, 395 (2009) 131.
- [89] Y. Yun, O. Eriksson, P.M. Oppeneer, *J. Nucl. Mater.*, 385 (2009) 510.
- [90] G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, M.F. Barthe, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 249 (2006) 509.

Recherche bibliographique

- [91] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, H. Khodja, Nucl. Instr. & Meth. B, 268 (2010) 2133.
- [92] G. Martin, P. Garcia, H. Labrim, T. Sauvage, G. Carlot, P. Desgardin, M.F. Barthe, J.P. Piron, J. Nucl. Mater, 357 (2006) 198.
- [93] F.Rufeh, D.R.Olander, T.H.Pigford, Nucl. Sci. Eng, 223 (1965) 335.
- [94] P.Sung, P.Sung, Equilibrium solubility and diffusivity of helium in single-crystal uranium dioxide, Thèse, Washington, U.S.A, 1967.
- [95] C. Ronchi, J.P. Hiernaut, J. Nucl. Mater, 325 (2004) 1.
- [96] Y. Yun, O. Eriksson, P.M. Oppeneer, H. Kim, K. Park, J. Nucl. Mater, 385 (2009) 364.
- [97] E. Maugeri, T. Wiss, J.P. Hiernaut, K. Desai, C. Thiriet, V.V. Rondinella, J.-Y. Colle, R.J.M. Konings, J. Nucl. Mater, 385 (2009) 461.
- [98] P.C. Millett, A. El-Azab, D. Wolf, Comp. Mater. Sci, 50 (2011) 960.
- [99] G. Sattonnay, F. Garrido, L. Thomé, Phil. Mag. Lett, 84 (2004) 109
- [100] G. Sattonnay, L. Vincent, F. Garrido, L. Thomé, J. Nucl. Mater, 355 (2006) 131.
- [101] D. Roudil, J. Bonhoure, R. Pik, M. Cuney, C. Jégou, F. Gauthier-Lafaye, J. Nucl. Mater, 378 (2008) 70.
- [102] F. Garrido, L. Vincent, L. Nowicki, G. Sattonnay, L. Thomé, Nucl. Instr. & Meth. B, 266 (2008) 2842.
- [103] S. Guilbert, T. Sauvage, H. Erramli, M.F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, J. Nucl. Mater, 321 (2003) 121.

Chapitre 2

II. Techniques expérimentales

II.1. Techniques d'analyses par faisceau d'ions

II.1.1. Pertes d'énergie

II.1.2. Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

II.1.3 Analyse par réaction nucléaire (NRA)

II.1.4. Caractérisation de l'hélium avec le dispositif DIADDEM

II.1.5. Technique de canalisation

II.1.6. Quantifications des résultats expérimentaux

II.2. La spectroscopie d'annihilation de positons

II.2.1. Emission et interactions des positons avec les solides

II.2.2. Pénétration dans la matière

II.2.3. Effet Doppler

II.2.4. Mesure de l'élargissement Doppler

II.3. Conclusion

II.4. Bibliographie

Techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales utilisées pour réaliser ces travaux de thèse qui se focalisent sur l'endommagement induit par irradiation dans le dioxyde d'uranium et le comportement de l'hélium dans cette matrice. Deux techniques complémentaires ont été exploitées dans ce travail. Premièrement, nous aborderons les techniques d'analyses par faisceau d'ions qui sont des outils adaptés à l'étude de la localisation d'hélium et à la caractérisation du désordre induit par irradiation dans le réseau cristallin. Nous verrons que pour obtenir ce type d'information il est nécessaire de réaliser des expériences en configuration de canalisation du faisceau de sonde dans des monocristaux. Ensuite, la spectroscopie d'annihilation de positons, technique très performante pour l'étude des défauts lacunaires dans le matériau et de leur interaction éventuelle avec des espèces telles que l'hélium sera détaillée.

II.1. Techniques d'analyses par faisceau d'ions

L'implantation ou l'irradiation ionique est une technique communément utilisée pour simuler les modifications structurales subies par le matériau en conditions extrêmes d'irradiation, de température et de pression. Les fondements physiques de l'interaction ion-matière sont aussi à la base de certaines des techniques de caractérisation utilisées pour la mise en évidence de ces modifications. Lorsque des particules sont envoyées sur un matériau cristallin, elles interagissent avec le nuage électronique et les noyaux qui le constituent. Les interactions peuvent conduire à la rétrodiffusion des particules incidentes, à l'excitation du cortège électronique et/ou du noyau cible mais aussi à l'émission de particules nucléaires issues de réactions nucléaires. Les techniques nucléaires d'analyse consistent alors à détecter les rayonnements électromagnétiques (rayons X et γ) et les particules issues de la rétrodiffusion ou de réactions nucléaires. Les informations recueillies sont principalement la composition élémentaire de la cible résolue ou non en profondeur et l'endommagement à l'échelle de la maille cristalline d'un matériau.

Les techniques d'analyses par faisceau d'ions sont des outils puissants pour la caractérisation des matériaux et notamment pour l'analyse des éléments légers, qui sont difficilement détectables avec d'autres techniques. Cependant, elles peuvent être destructives puisque le faisceau incident provoque des déplacements d'atomes dans la matrice analysée. Les notions de base sur l'interaction ion-matière seront évoquées et les différentes techniques d'analyse, utilisées dans ce travail pour caractériser le comportement de l'hélium dans l' UO_2 , seront abordées dans la suite de ce chapitre. Parmi ces notions de base, les processus de perte d'énergie des ions dans la matière sont fondamentaux et communs à toutes les techniques mettant en œuvre des faisceaux d'ions.

II.1.1. Pertes d'énergie

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans un matériau, elle interagit avec les atomes du milieu et sa trajectoire sera modifiée par une succession d'interactions. Il se produit un transfert d'énergie entre les particules incidentes et la cible. La perte d'énergie par unité de longueur parcourue par l'ion lors de son passage dans la matière s'appelle le pouvoir d'arrêt,

noté $(-dE/dx)$, somme des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire de l'ion incident dans la matrice. Le ralentissement d'un ion dans la matière est décrit par deux processus :

II.1.1.a.i. Les collisions élastiques

Les chocs élastiques durant lesquels les ions entrent en collision avec les noyaux des atomes de la cible. Ces collisions sont dominantes pour une énergie du projectile très faible (ions d'énergie inférieure au keV/nucléon). Dans le cas de l'hélium 3, le dE/dx nucléaire est prédominant jusqu'à la valeur de 150 keV.

II.1.1.a.ii. Les collisions inélastiques

Les ions incidents interagissent avec les électrons de la cible et produisent essentiellement des excitations électroniques et des ionisations. Le dE/dx électronique est dominant à grande vitesse du projectile (ions d'énergie supérieure au MeV/nucléon). Dans ces gammes de vitesses, les ions sont complètement épluchés de leurs électrons et leur état de charge peut être modifié.

II.1.2. Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La première expérience de RBS a été réalisée en 1911 par Rutherford [1], dans le but de vérifier le modèle atomique. Pour cela, il a irradié une feuille mince d'or avec des particules alpha, émises par une source radioactive, et visualisé les particules diffusées vers l'avant sur un écran en ZnS. Aujourd'hui, la RBS est mise en œuvre grâce au développement d'accélérateurs, produisant des faisceaux d'ions légers, le plus souvent des ions hélium d'énergie allant de quelques centaines de keV à quelques MeV et de détecteurs permettant de mesurer l'énergie des particules rétrodiffusées. La RBS est basée sur l'interaction coulombienne élastique entre le projectile et le noyau de la cible. Elle est généralement peu destructive. Les paramètres essentiels de la spectrométrie RBS sont le facteur cinématique de collision K , la section efficace de diffusion σ et le pouvoir d'arrêt des particules incidentes et rétrodiffusées.

Lors des collisions entre les particules incidentes et les atomes de la cible, les ions peuvent être rétrodiffusés à fort angle. Si leur énergie cinétique est suffisante, ils s'extraient hors de l'échantillon. En RBS, les réactions de rétrodiffusion sont notées $B(A, A)B$ où A est la particule incidente et B un atome de la cible.

Considérons une particule de masse M_1 et d'énergie E_0 interagissant avec une particule de masse M_2 immobile. Après le choc, la particule incidente est diffusée à un angle θ avec une énergie E_1 inférieure à E_0 (voir **Figure II.1**).

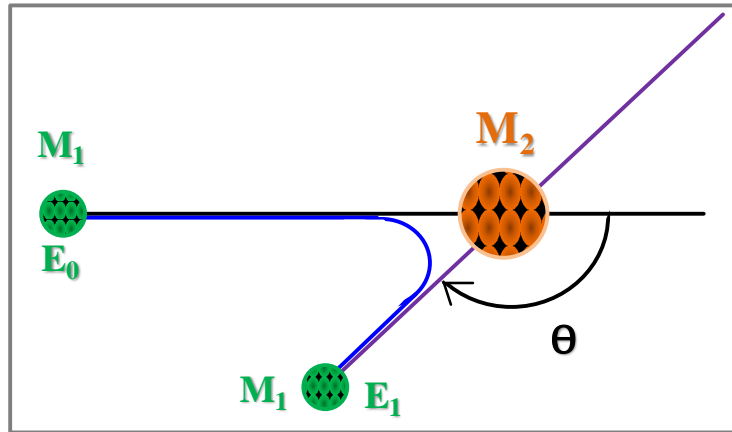


Figure II.1 : Principe de la diffusion élastique.

(i) **Le facteur cinématique K** est défini par le rapport entre les énergies E_1 et E_0 selon l'expression suivante :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{II.1})$$

Le facteur K ne dépend que des masses M_1 et M_2 et de l'angle θ . Ainsi pour un angle θ et une énergie donnés, la valeur de l'énergie de la particule rétrodiffusée permet d'identifier la nature des atomes de la cible [2].

(ii) **La section efficace** d'une collision élastique ou de diffusion Rutherford d'une particule de masse M_1 et d'énergie E sur un atome de masse M_2 s'écrit dans le repère du laboratoire :

$$\sigma(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 X \frac{4 \left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right)^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

Z_1 : numéro atomique de l'ion incident

Z_2 : numéro atomique de la cible

e : charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

La spectrométrie en énergie et en nombre des particules détectées permet de déterminer la stœchiométrie d'un matériau. Toutefois, dans le cas d'un matériau de composition multi-élémentaire le spectre RBS est assujéti à des interférences spectrales en raison d'une sélectivité en masse réduite (oxygène), particulièrement pour les éléments lourds (Uranium).

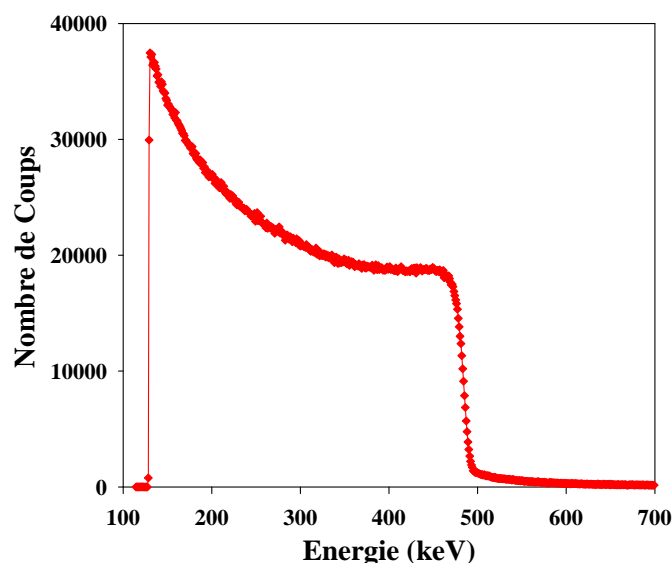


Figure II.2 : Spectre RBS des deutons d'énergie de 500 keV rétrodiffusés mesuré sur le dioxyde d'uranium pour un angle $\theta=165^\circ$.

A titre d'exemple, la **Figure II.2** illustre le signal RBS des deutons rétrodiffusés sur un échantillon de dioxyde d'uranium, obtenu avec un faisceau de D^+ d'énergie 500 keV. La réaction $^{16}O(^2H, ^2H)^{16}O$ offre normalement la possibilité d'enregistrer le signal oxygène. Cependant, cette réaction ne peut être exploitée car le signal oxygène se superpose à celui de l'uranium qui est de grande intensité.

A partir de la **Formule II.1**, nous avons calculé la section efficace de rétrodiffusion des deutons de 500 keV à un angle de 165° sur le dioxyde d'uranium en présence de l'impureté hélium, un cas qui fera l'objet des études rapportées au chapitre 4 de ce document. Les résultats des calculs pour chaque atome de la cible sont reportés dans le **Tableau II.1**. Nous pouvons voir que la section efficace de la diffusion du deutérium sur les atomes d'uranium est presque 140 fois plus importante que celle sur les atomes d'oxygène et 3700 plus grande que celle sur l'hélium.

Atome	Section efficace (barn.sr ⁻¹)
U	45,4
O	0,33
He	0,012

Tableau II.1 : Sections efficaces de la diffusion du deutérium sur les atomes U, O et He.

L'analyse par RBS ne permet pas la détection de l'hélium et de l'oxygène dans une matrice UO_2 , car les sections efficaces de la diffusion des deutons sur l'oxygène ($O(d,d)O$) et l'hélium ($He(d,d)He$) sont trop faibles par rapport à la diffusion sur les atomes de U ($U(d,d)U$). Leurs signaux seront donc masqués par celui de l'uranium. Pour pallier à cet inconvénient, nous mettrons en œuvre simultanément à la technique RBS la technique d'analyse par réaction nucléaire pour sonder l'oxygène et l'hélium.

II.1.3. Analyse par réaction nucléaire (NRA)

Le principe de la technique d'analyse par réactions nucléaires, désignée par l'acronyme NRA, repose sur la détection des particules nucléaires issues de réactions nucléaires. Une réaction entre une particule incidente A et un atome B peut être représentée suivant cette notation $B(A, C)D$, où C et D sont les produits de la réaction.

Le choix de la particule incidente et de l'énergie du faisceau d'analyse est primordial dans la mise en œuvre de cette technique. Il dépend essentiellement de la nature de l'atome cible, de la profondeur à sonder et de la nature de la particule nucléaire à détecter. La variation des sections efficaces des réactions nucléaires du deutérium sur les atomes d'hélium et d'oxygène en fonction de l'énergie de la particule incidente sont présentées sur la **Figure II.3**. Dans le cas de l'hélium, une énergie de deutons de 440 keV est suffisante pour obtenir une section efficace optimale ($820 \text{ mbarn}\cdot\text{sr}^{-1}$) en surface de l'échantillon. En revanche, pour le cas de l'oxygène deux maximums de section efficace peuvent être observés. Le premier est à une énergie de deutons de 1046 keV et le deuxième à 1744 keV.

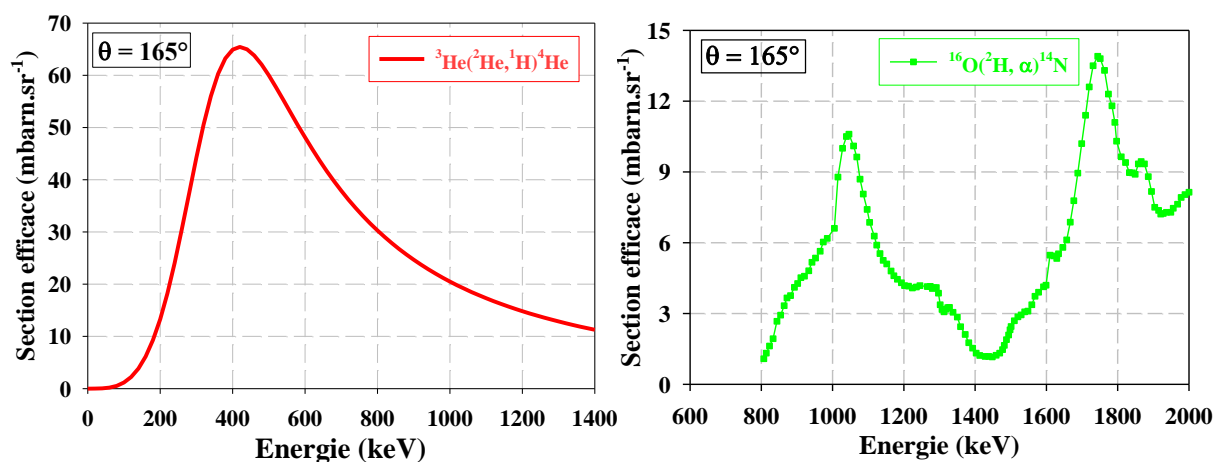


Figure II.3 : Sections efficaces des réactions nucléaires ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}) {}^1\text{H}$ [3] et ${}^{16}\text{O}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}) {}^{14}\text{N}$ [4] en fonction de l'énergie des deutons incidents.

En NRA, les produits de réaction légers ont une énergie cinétique suffisante pour pouvoir s'extraire de l'échantillon. Ils seront détectés à des énergies différentes selon la profondeur à laquelle ils ont été générés dans l'échantillon. Le gradient de concentration en profondeur des éléments de la cible peuvent être déduits à partir des spectres en énergie de ces produits.

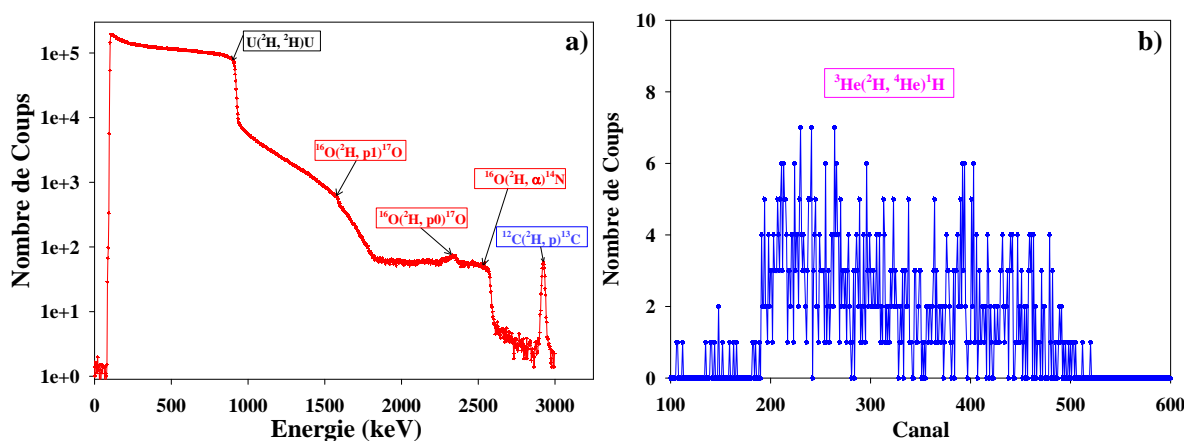


Figure II.4 : a) Spectre expérimental enregistré à $\theta = 165^\circ$ pour une énergie des deutons de 950 keV sur UO_2 b) Spectre expérimental enregistré à $\theta = 0^\circ$ sur UO_2 .

Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé deux énergies de deutons : dans une première étape des deutons de 500 keV pour favoriser la détection de l'hélium, puis un faisceau de deutérium de 950 keV qui représente un bon compromis pour sonder à la fois l'hélium et l'oxygène dans UO_2 . A cette énergie les spectres obtenus sur un échantillon implanté avec de l'hélium sont représentés sur la **Figure II.4**. Les réactions entre les deutons et les différents atomes à sonder, qui constituent l'échantillon sont précisées sur ces spectres. L'interaction du deutérium avec ^{16}O peut donner naissance soit à des atomes plus lourds comme ^{17}O avec émission d'un proton soit à des atomes plus légers comme ^{14}N qui s'accompagnent de l'émission d'une particule alpha. Etant donné sa bonne résolution en profondeur, la réaction $^{16}\text{O} (^2\text{H}, \alpha) ^{14}\text{N}$ a été utilisée pour les expériences de canalisation sur les atomes d'oxygène. Sur le spectre nous pouvons également observer une réaction sur le carbone $^{12}\text{C} (^2\text{H}, ^1\text{H}) ^{13}\text{C}$ [5]. La présence de carbone en surface est due à une contamination pendant l'analyse. Il faut noter que toutes ces réactions ont servi à calibrer la chaîne d'acquisition. Sur la **Figure II.4.b** est représenté le signal des protons issus de la réaction nucléaire $^3\text{He} (^2\text{H}, ^4\text{He}) ^1\text{H}$. La détection des protons émis, permet de vérifier d'abord la présence de l'hélium dans les échantillons et ensuite de déterminer sa concentration. Grâce à cette réaction, rapportée par Paszti [6], nous pouvons aussi réaliser des profils en profondeur et des courbes de relâchement d'hélium dans le dioxyde d'uranium.

II.1.4. Caractérisation de l'hélium avec le dispositif DIADDHEM

Un dispositif appelé DIADDHEM [7], dédié à l'analyse de la diffusion du deutérium et de l'hélium dans les matériaux, a été développé au CEMHTI. Il est équipé d'un goniomètre motorisé, un four à bombardement électronique, un système de refroidissement par pinces rétractables et trois détecteurs de particules (voir **Figure II.5**). Ce dispositif permet de mesurer les profils d'hélium en fonction de la profondeur et de suivre in-situ la désorption d' ^3He en fonction de la température en utilisant la réaction nucléaire $^3\text{He} (^2\text{H}, ^4\text{He}) ^1\text{H}$.

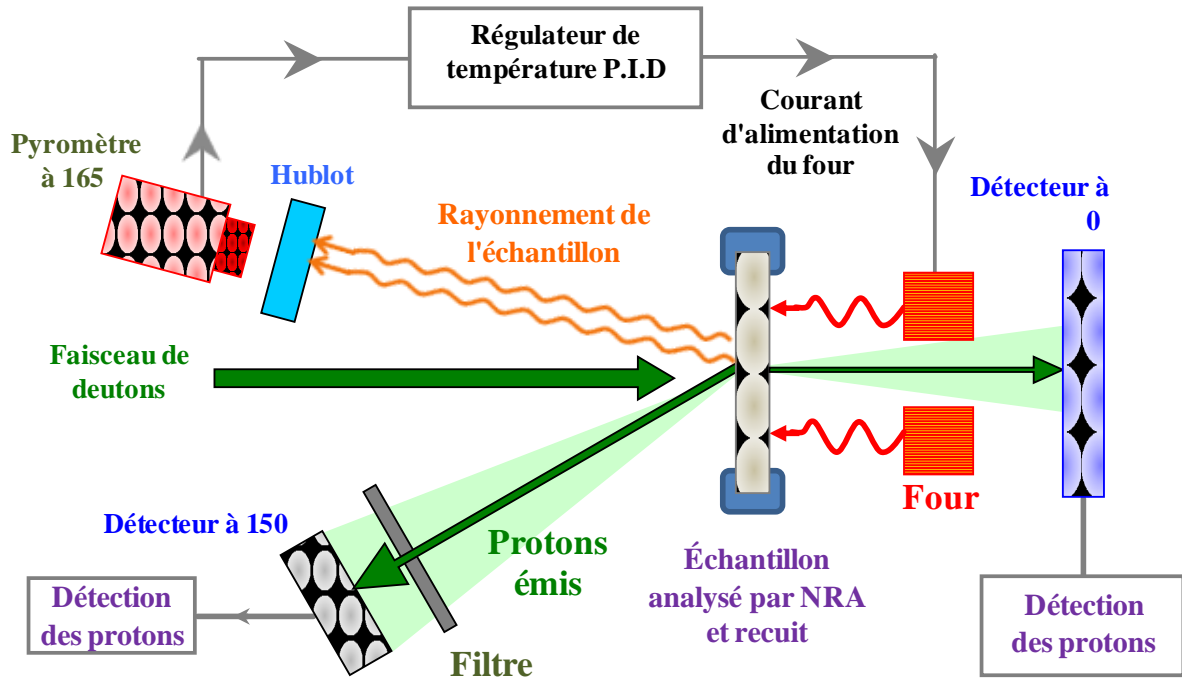


Figure II.5 : Schéma de la configuration expérimentale du dispositif DIADDHEM pour l'analyse de désorption He dans le matériau UO_2 .

II.1.4.a. Mesures de la désorption de He

La mesure de désorption consiste à envoyer un faisceau de deutons sur un échantillon implanté 3He et à détecter à 0° les protons émis vers l'arrière lors de réactions 3He (2H , 4He) 1H tout en effectuant un recuit in-situ pendant l'analyse. A partir d'une certaine température, l'hélium implanté devient mobile et commence à désorber et par conséquent le nombre de protons détectés pour une même charge d'analyse va diminuer. Le résultat est représenté sous forme d'une courbe de relâchement (voir Figure II.6) en fonction du temps et de la température.

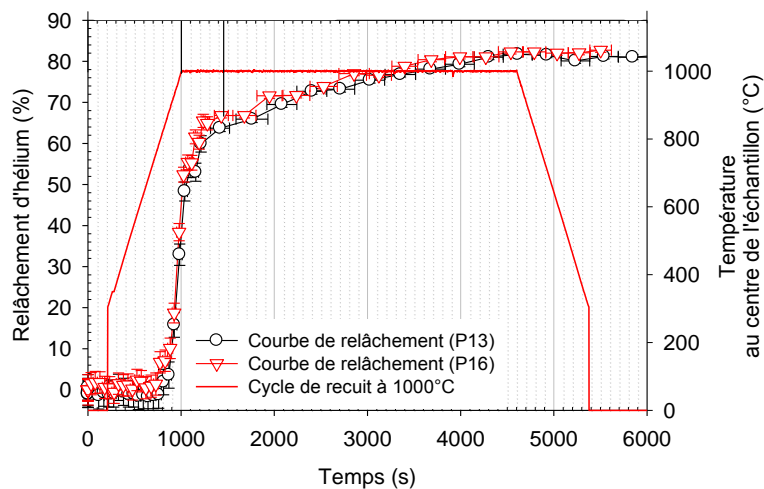


Figure II.6 : Cycle de recuit et courbes de relâchement He en fonction du temps pour deux échantillons UO_2 frités, implantés à $9,2 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ puis recuits à $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ [8].

II.1.4.b. Profils d'hélium en profondeur

Une autre spécificité de DIADDHEM est la possibilité de réaliser des profils en profondeur d'hélium dans les matériaux à température ambiante ou à basse température (-160°C). Dans le cadre de cette étude, les profils de concentration d'hélium ont été réalisés à température ambiante. Nous avons utilisé la technique de détection en coïncidence, dans laquelle les deux produits de la réaction ${}^3\text{He}$ (${}^2\text{H}$, ${}^4\text{He}$) ${}^1\text{H}$ (particules α et protons) sont détectés pour réduire le bruit de fond induit par les particules rétrodiffusées. La configuration expérimentale utilisée est schématisée sur la **Figure II.7**.

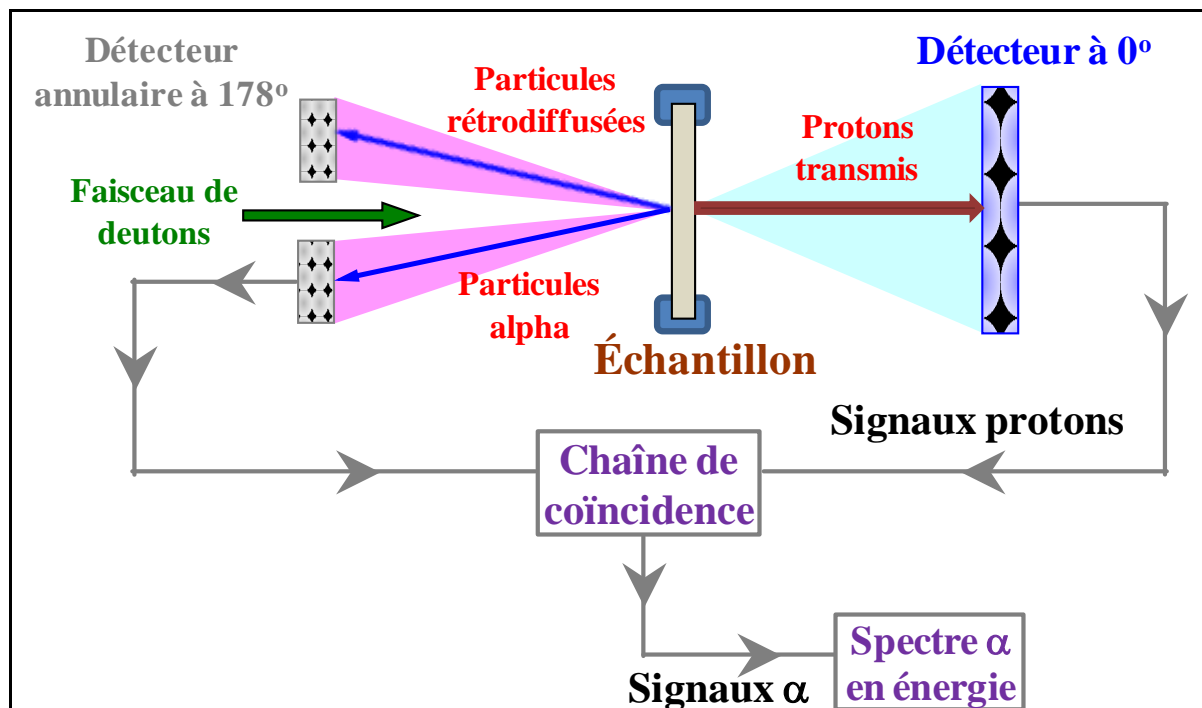


Figure II.7 : Schéma de la configuration expérimentale du dispositif DIADDHEM, utilisé pour la détermination par NRA des profils de He en profondeur.

Un faisceau de deutons incidents normal à la surface de l'échantillon passe dans un détecteur annulaire situé à 180° de la direction du faisceau. Ce détecteur mesure les deutons rétrodiffusés sur l'échantillon de dioxyde d'uranium et les particules émises lors des réactions nucléaires entre les deutons incidents et les atomes cible et l'hélium 3 implantés dans l'échantillon. Pour s'affranchir de tout bruit de fond, les particules alphas émises selon un cône angulaire ($177^{\circ} \pm 0,8$) et les protons émis dans un cône d'acceptance angulaire ($0 - 14^{\circ}$) sont détectés en coïncidence. Le spectre en énergie ne correspond alors uniquement, qu'aux événements pour lesquels une particule alpha et un proton ont été détectés simultanément (plus précisément dans une fenêtre temporelle de $0,2 \mu\text{s}$). Les particules α émises vers la surface perdent de l'énergie en traversant l' UO_2 et leur énergie dépend donc de la profondeur à laquelle elles ont été émises. Les profils d'hélium en profondeur sont par conséquent déduits à partir des spectres en énergie des particules α en tenant compte de leurs pertes en énergie.

Techniques expérimentales

Une fois le spectre en énergie des alphas enregistré, celui-ci sera traité et ajusté grâce au logiciel RESNRA [9]. Ce logiciel qui s'appuie sur les simulations SIMNRA a été développé au CEMHTI dans le but d'obtenir la distribution en profondeur de l'hélium dans le matériau. Cette distribution est modélisée par une structure en couches de concentration en hélium variable et dont l'épaisseur de chacune est l'image de la résolution en profondeur de la technique. Cette résolution pour le matériau UO_2 à une énergie des deutons de 950 keV est de $0,03 \mu\text{m}$ en surface et de $0,13 \mu\text{m}$ à une profondeur de $1,2 \mu\text{m}$. La distribution de l'hélium en fonction de la profondeur dans un échantillon UO_2 est illustrée sur la **Figure II.8**.

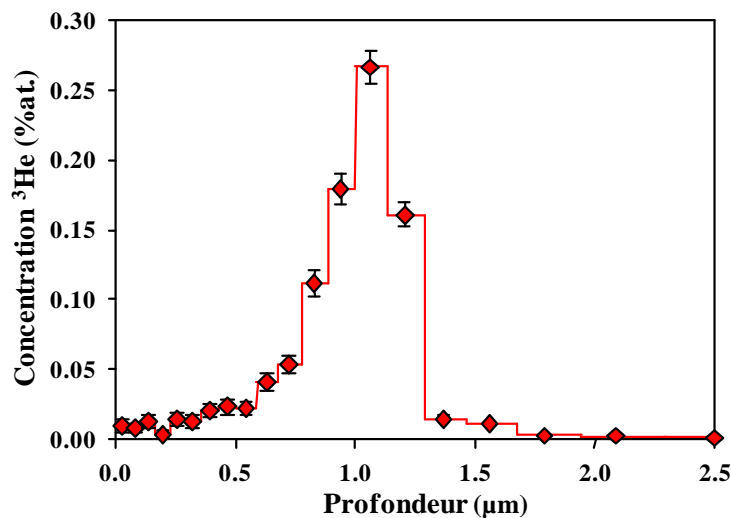


Figure II.8 : Profil en profondeur d'hélium implanté à une fluence de $9 \times 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ et à une énergie de 500 keV dans un échantillon d' UO_2 [9].

II.1.5. Technique de canalisation

Dans ce travail un des objectifs est de localiser les atomes de He dans le réseau de dioxyde d'uranium et de sonder le désordre induit sur les deux sous réseaux oxygène et uranium par l'introduction de l'hélium. Pour cela nous avons utilisé les techniques de canalisation de faisceau d'ions de sonde.

Le phénomène de canalisation a été prédit par Stark en 1912 [10] et mis en œuvre expérimentalement pour la première fois en 1963 par Davies et al, et confirmé dans la même année par des simulations, réalisées par Robinson et Oen [11]. Il peut se produire dans le cas des particules neutres, positives ou négatives ayant des énergies allant de quelques keV à des GeV.

II.1.5.a. Principe

Le principe de la technique de canalisation consiste à diriger un faisceau de particules peu divergent dans un cristal. Elle implique obligatoirement l'utilisation d'échantillons monocristallins dont il est préférable de connaître l'orientation cristalline principale par rapport à la surface. Quand une particule pénètre dans le réseau monocristallin suivant une

direction presque parallèle à un axe ou un plan principal de ce réseau, elle chemine dans le cristal de manière privilégiée. Maintenu électrostatiquement entre deux plans voisins, elle oscille de manière relativement stable dans une vallée de potentiel, passant la majeure partie du temps dans des régions de faible densité électronique. En raison de l'effet de focalisation dû aux rangées atomiques, les ions canalisés sont fortement dirigés vers le centre du canal, ce qui conduit à une forte augmentation du flux dans cet espace. Les particules incidentes ne sont soumises qu'à une série de diffusions inélastiques à petits angles et sont maintenues sans pouvoir s'approcher assez près des atomes du réseau pour subir des collisions élastiques à grand angle. La probabilité de rétrodiffusion est alors très faible. Le phénomène de canalisation perdure en profondeur si les particules suivent les canaux qui se présentent. Le parcours d'une particule canalisée est notablement plus important comparativement à celui des particules de trajectoire quelconque puisque que la probabilité de collisions élastiques et inélastique est réduite.

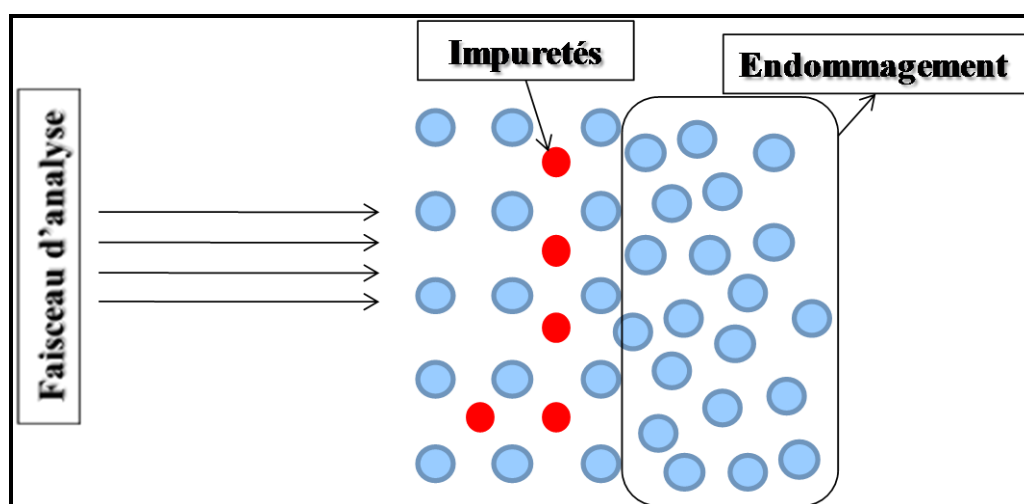


Figure II.9 : Schéma du principe de la technique de canalisation.

Cette technique constitue un outil précieux pour localiser la position d'une impureté dans un monocristal, pour évaluer le degré de cristallinité d'un échantillon à sa synthèse ou bien pour étudier l'endommagement subi par l'édifice cristallin lors d'une implantation ionique, sollicitation thermique, mécanique ou chimique (voir [Figure II.9](#)).

Les ions incidents sont canalisés si leur paramètre d'impact par rapport aux rangées d'atomes est plus grand que l'amplitude des vibrations thermiques du réseau cristallin, et si l'angle Ψ de leur direction d'incidence par rapport à la direction de l'axe est plus petit que l'angle critique Ψ_c , au-delà duquel l'ion peut subir une ou plusieurs diffusions à grand angle sur les atomes. La décanalisation est produite principalement par des diffusions multiples avec les atomes que les vibrations thermiques écartent légèrement de leur position moyenne ou des interactions avec des imperfections (interstitiels isolés ou en clusters..) du cristal ou des impuretés en positions interstitielles. Les collisions électroniques multiples deviennent de plus en plus importantes pour les grandes profondeurs et les ions incidents seront décanalisés au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans le cristal. La décanalisation du faisceau incident est de

Techniques expérimentales

plus en plus efficace au cours de la pénétration jusqu'à disparition de l'effet de canalisation. L'épaisseur de la zone concernée par un fort effet de canalisation n'est que de l'ordre du micron.

II.1.5.b. Conditions de canalisation

Quand le faisceau d'analyse est aligné aléatoirement par rapport à une direction cristallographique, l'effet directionnel est nul, et tout se passe comme si le matériau analysé était amorphe ou polycristallin.

Lors d'une canalisation axiale ou planaire, l'ion ne subit que très peu de collisions élastiques avec la cible. Les ions canalisés perdent leur énergie, presque uniquement, par interactions inélastiques avec les électrons. De la même façon que pour les matériaux amorphes, deux approches sont possibles pour étudier théoriquement ces phénomènes : une approche analytique basée sur l'approximation du potentiel continu ou une approche de type Monte-Carlo qui considère les interactions comme étant une suite de collisions binaires.

Lorsque l'angle Ψ entre le faisceau d'ions et une rangée d'atomes de la cible est inférieur à une valeur critique appelée Ψ_c , les particules incidentes sont alors dirigées par les rangées atomiques qui se comportent comme des guides pour les ions énergétiques le long des canaux du cristal. L'angle critique de canalisation Ψ_c est l'angle pour lequel les particules incidentes peuvent être "guidées" par les rangées ou les plans atomiques. Aucune des particules qui entrent dans le cristal sous un angle supérieur à Ψ_c ne sera canalisée. Cette condition résulte du fait que les particules incidentes en passant à proximité d'une rangée ou d'un plan atomique subissent l'influence de la nappe de potentiel à cause de la nature discontinue de la rangée ou du plan atomique et des vibrations thermiques. Ceci suppose une distance minimale r_{\min} d'approche de la nappe de charge pour laquelle le modèle continu et le concept de canalisation sont vérifiés (voir **Figure II.10**). Les concepts théoriques de la canalisation d'un faisceau d'ions dans un cristal sont parfaitement décrits dans les travaux de thèse de A. Gentils [1].

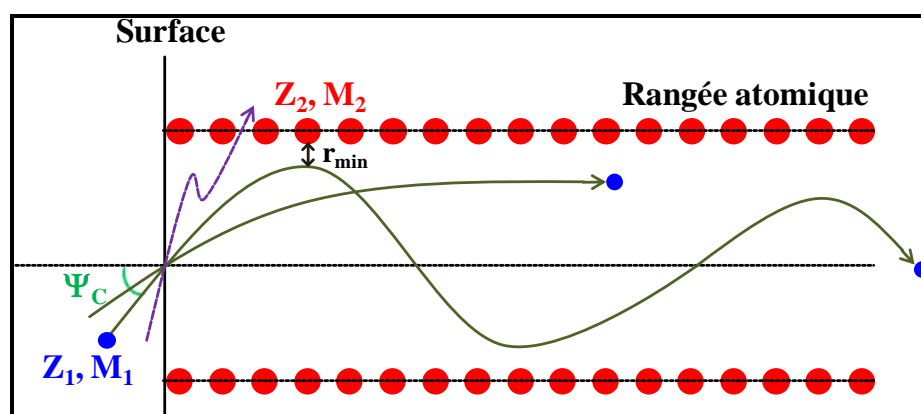


Figure II.10 : Schématisation d'une canalisation axiale. Ψ_c est l'angle critique de canalisation i.e. l'angle formé par le faisceau incident et l'axe du cristal. r_{\min} est la distance entre l'ion et la rangée atomique.

Dans l'approximation du potentiel continu, l'angle critique Ψ_c de canalisation peut être défini par la **Formule II.3**. Cet angle dépend essentiellement de la nature de la cible, de la distance interatomique, de la particule incidente et de son énergie et de r_{\min} .

$$\Psi_c = \frac{\Psi_1}{\sqrt{2}} \left(\ln \left[\left(\frac{Ca}{r_{\min}} \right)^2 + 1 \right] \right)^{1/2} \text{ avec : } \Psi_1 = \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{Ed}} \quad (\text{II.3})$$

- Ψ_c (°) : angle critique de canalisation
- r_{\min} (Å) : distance minimale d'approche
- C : constante égale généralement à $3^{1/2}$
- a (Å) : distance d'écrantage
- Z_1 : numéro atomique de la particule incidente
- Z_2 : numéro atomique de la cible
- E (keV) : énergie de la particule incidente
- d (Å) : distance interatomique
- e (C) : charge de l'électron

La **Figure II.11.a** montre l'effet d'une modification de l'angle d'incidence (avec la même énergie transverse) sur un spectre aligné : le rendement augmente avec le désalignement du cristal. Ceci est désigné par l'effet de canalisation qui peut être axial par rapport à un axe ou planaire par rapport à un plan. Les deux cas de canalisation sont schématisés dans la **Figure II.11.b**.

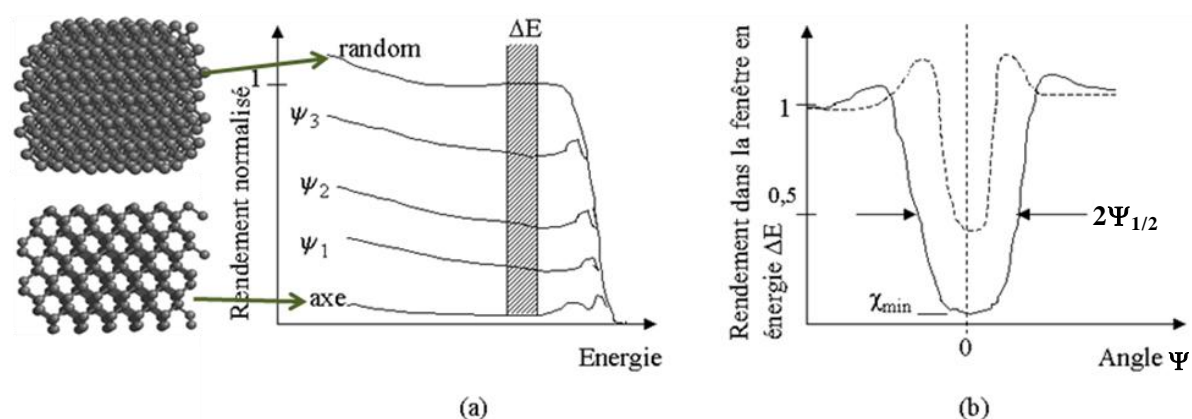


Figure II.11 : (a) Spectres de RBS en canalisation enregistrés à divers degrés de désalignement par rapport à l'axe du cristal (b) Courbes de balayage angulaire enregistrées suivant un axe (ligne continue) et un plan (ligne discontinue).

Expérimentalement, l'angle critique Ψ_c est déterminé par la mesure de la largeur à mi-hauteur de la courbe de balayage angulaire $\Psi_{1/2}$ [12]. On définit une courbe de balayage angulaire comme étant un rendement pour différents angles que fait le faisceau incident avec un axe ou plan cristallographique. Une estimation précise de $\Psi_{1/2}$ est possible par simulation numérique. L'effet de canalisation, est moins efficace sur un plan cristallin que sur un axe, car

Techniques expérimentales

le guide électrostatique dans le cas d'un plan cristallin n'est que bidimensionnel. Ceci s'exprime expérimentalement par une valeur de $\Psi_{1/2}$ plus faible. Il en est de même pour des axes cristallins de faible densité atomique.

II.1.5.c. Rendement de canalisation

Le rendement de canalisation χ est défini comme le rapport entre le nombre de particules détectées (particules rétrodiffusées ou issues de réactions nucléaires) dans un intervalle d'énergie du spectre canalisé Y_C et le nombre de particules détectées dans le même intervalle d'énergie du spectre aléatoire Y_A :

$$\chi = \frac{Y_C}{Y_A} \quad (\text{II.4})$$

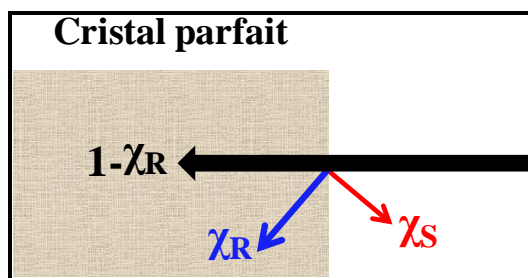


Figure II.12 : Illustration schématique des rendements de canalisation ($1-\chi_R$), de décanalisation χ_R et de la rétrodiffusion directe χ_S dans un cristal parfait.

Quand un faisceau d'ions pénètre dans un cristal parallèlement à une direction de canalisation, trois composantes peuvent être définies (voir **Figure II.12**). Une composante non canalisée χ_R qui n'est pas influencée par l'arrangement périodique des atomes du cristal, et une composante canalisée ($1 - \chi_R$) qui est guidée le long de la direction cristalline considérée par des collisions corrélées avec les rangées d'atomes. La composante χ_S représente la fraction des particules rétrodiffusées. Intrinsèquement, elle est dépendante de la nature des atomes de la cible, mais est égale à une valeur inférieure de plusieurs ordres de grandeur à χ_R quel que soit la valeur Ψ . A noter qu'à des distances d'approche très faibles, une infime fraction de χ_R peut subir des réactions nucléaires.

Pour un faisceau incident parfaitement aligné par rapport à un axe cristallographique de bas indice, la fraction des ions canalisés ($1 - \chi_R$) peut atteindre 95 à 98 %, ce qui engendre indirectement une diminution très importante du rendement de rétrodiffusion et donc du rendement de canalisation χ défini à l'**équation II.5**. Ce rendement dépend de l'angle Ψ entre le faisceau incident et l'axe du cristal et varie en fonction de l'amplitude des vibrations thermiques des atomes autour de leur position d'équilibre et du désordre cristallin présent dans la cible. Il est en fait sensible à des déplacements très faibles des atomes de leurs positions régulières dans la maille.

Quand Ψ est nul nous pouvons définir le rendement de canalisation minimum χ_{\min} . Ce paramètre est utilisé comme une mesure de la qualité cristalline d'un échantillon. Le processus de canalisation est très sensible à l'arrangement des atomes dans le cristal. La présence d'atomes déplacés (au minimum une fraction du pour-cent) induit deux effets distincts : une augmentation de la composante χ_R aléatoire du faisceau et par conséquent une augmentation de la composante rétrodiffusée χ_S . Le degré d'endommagement d'un cristal conduit à une augmentation du rendement de canalisation minimum χ_{\min} . Le spectre en direction aléatoire n'est pas modifié par la présence d'imperfections du réseau cristallin.

II.1.5.d. Procédures expérimentales

Dans le cas de cette étude dans le dioxyde d'uranium nous avons utilisé la technique de canalisation par faisceau d'ions, couplée aux techniques RBS et NRA. Les deux techniques sont complémentaires et permettent d'obtenir simultanément des informations sur les sous-réseaux uranium et oxygène et ainsi que la localisation des atomes d'hélium. Les procédures suivies pour réaliser ces expériences sont décrites ci-dessous par ordre chronologique.

II.1.5.d.i. Procédure d'alignement du cristal

La première étape consiste à orienter le faisceau d'analyse suivant l'axe principal du cristal. Dans notre cas les monocristaux UO_2 sont préparés afin d'avoir la direction de l'axe $\langle 111 \rangle$ à quelques degrés de la normale de la surface de l'échantillon. L'échantillon est monté sur un porte-échantillon fixé sur une tête goniométrique. Nous disposons d'un goniomètre quatre axes : deux translations et deux rotations. Il est représenté schématiquement sur la **Figure II.13**.

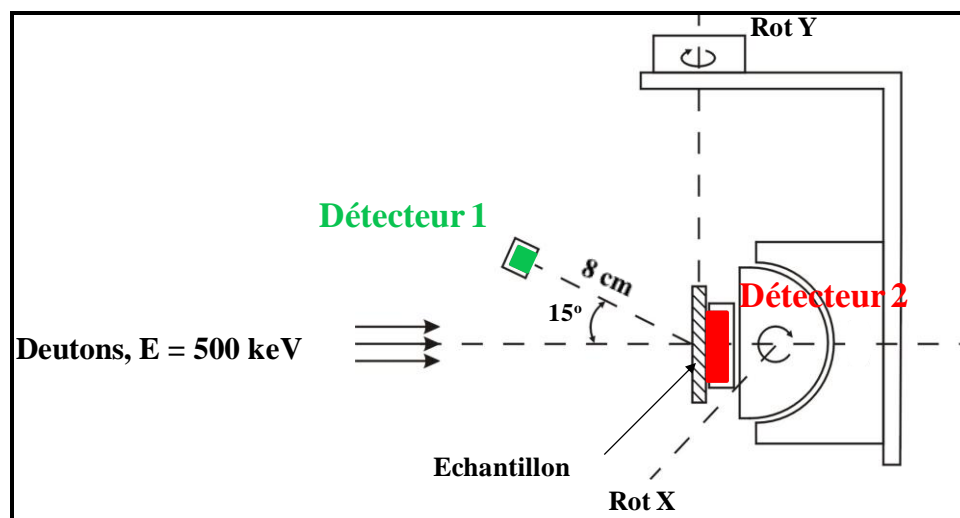


Figure II.13 : Montage de l'échantillon et représentation en vue de profil de la tête goniométrique et des détecteurs. Le détecteur 1 enregistre les deutons rétrodiffusés et les α issus de la réaction nucléaire $^{16}\text{O} (^2\text{H}, \alpha) ^{14}\text{N}$. Le détecteur 2 situé à l'arrière de l'échantillon enregistre le signal protons (correspondant à l'hélium) issu de la réaction nucléaire $^3\text{He} (^2\text{H}, ^1\text{H}) ^4\text{He}$.

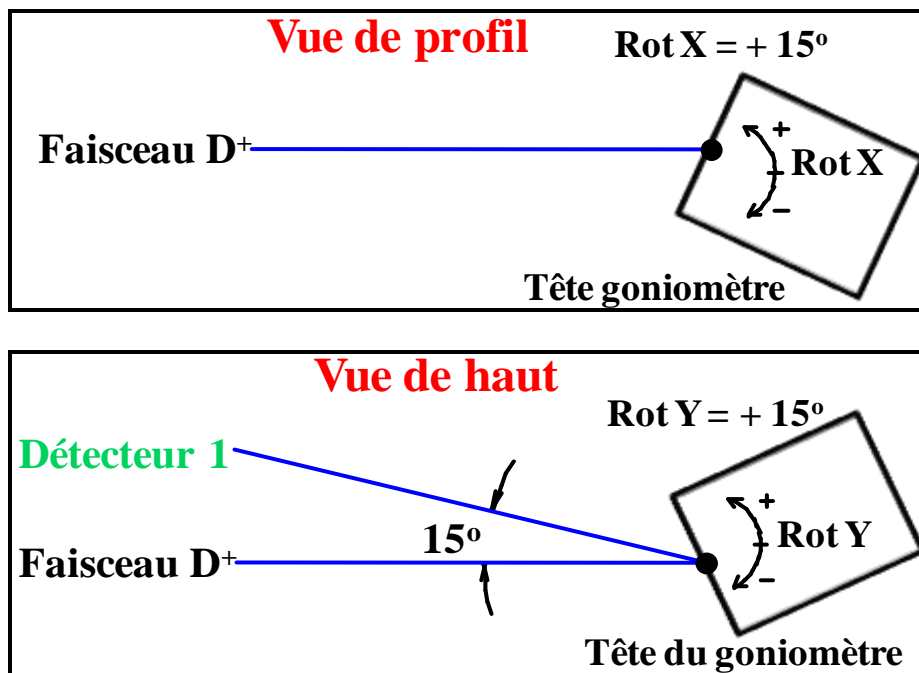


Figure II.14 : Représentation en vue de haut et de profil des signes de rotation Rot X et Rot Y.

Les translations sont utilisées uniquement pour rechercher le centre de l'échantillon par rapport au faisceau d'analyse, et offrent la possibilité de réaliser plusieurs points de mesures sur le même échantillon. Les deux rotations appelées Rot X et Rot Y, représentées sur la **Figure II.14**, servent à orienter l'axe ou le plan cristallographique parallèlement à la direction du faisceau d'ions.

A partir d'un angle d'incidence de départ pour laquelle les directions du faisceau et la normale à la surface de l'échantillon sont cotangentes, nous effectuons un balayage angulaire en faisant varier successivement Rot X et Rot Y (en général $\pm 10^\circ$ par rapport à la direction de l'axe recherché). Durant le balayage, le faisceau s'aligne avec les plans du cristal, et il s'ensuit une baisse du rendement de rétrodiffusion des particules incidentes (voir **Figure II.15**).

La localisation du minimum planaire fournit une représentation précise des angles entre plans. Les coordonnées des minima sont représentées sur un graphe avec pour abscisse Rot Y et pour ordonnée Rot X. Des droites sont tracées entre des minima afin de reconstruire une projection stéréographique du cristal. Le point d'intersection de ces droites fournit les coordonnées (Rot X, Rot Y) de l'axe recherché. Pour obtenir une valeur précise de la position de l'axe, il suffit de modifier légèrement les valeurs des deux rotations et de trouver la valeur minimale du rendement. Il faut noter que chaque droite représente un plan cristallographique.

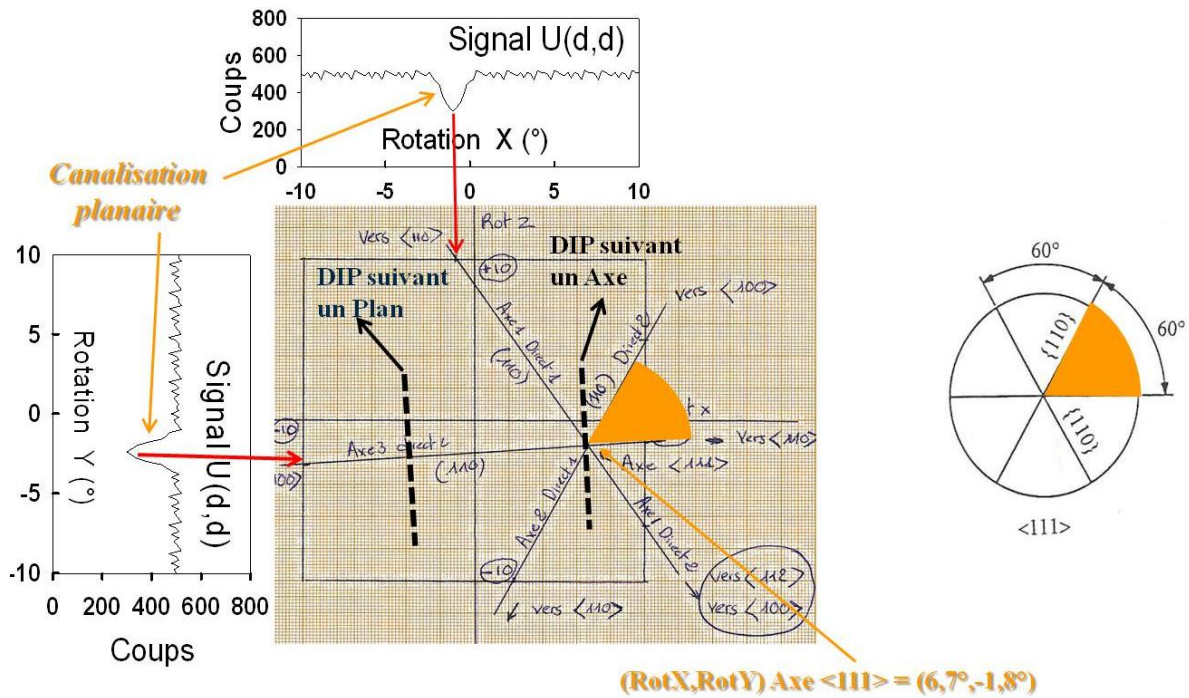


Figure II.15 : Projection stéréographique pour la détermination des coordonnées de l'axe $\langle 111 \rangle$.

La Figure II.16 représente les plans rencontrés lors de l'alignement autour des axes de bas indices $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans une structure cubique.

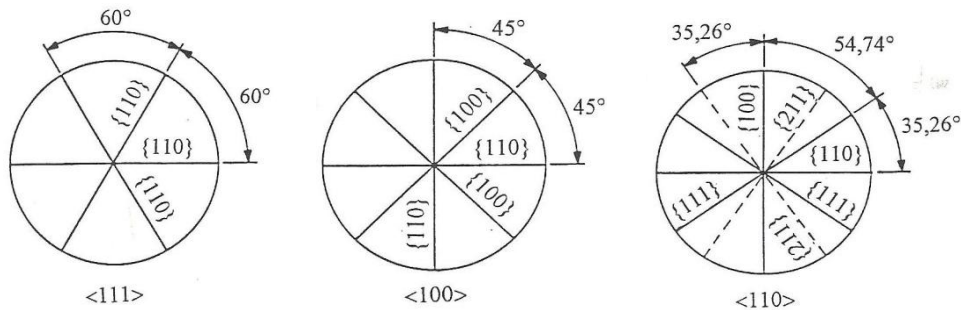


Figure II.16 : Plans rencontrés lors de l'alignement autour des axes de bas indices $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans la structure cubique.

Les coordonnées de l'axe principal ainsi déterminées, il est possible de trouver celles des autres axes du cristal, en connaissant leurs écarts angulaires. Par exemple, pour un cristal cubique, l'angle entre les vecteurs représentant les axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ est de $32,35^\circ$. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer une telle rotation le long du plan (110) qui joint ces deux axes (les différents plans sont identifiables par leur différence dans le rendement de canalisation). Pour trouver l'axe $\langle 100 \rangle$, nous suivrons la même démarche expérimentale à savoir une rotation de $54,74^\circ$ par rapport à l'axe $\langle 111 \rangle$ en suivant toujours un plan (110) .

Techniques expérimentales

II.1.5.d.ii. Enregistrement des spectres RBS et NRA

La **Figure II.17.a** représente les spectres RBS enregistrés sur un échantillon UO_2 monocristallin dans deux situations d'alignement du faisceau incident aléatoire "Random" et canalisé pour une charge donnée.

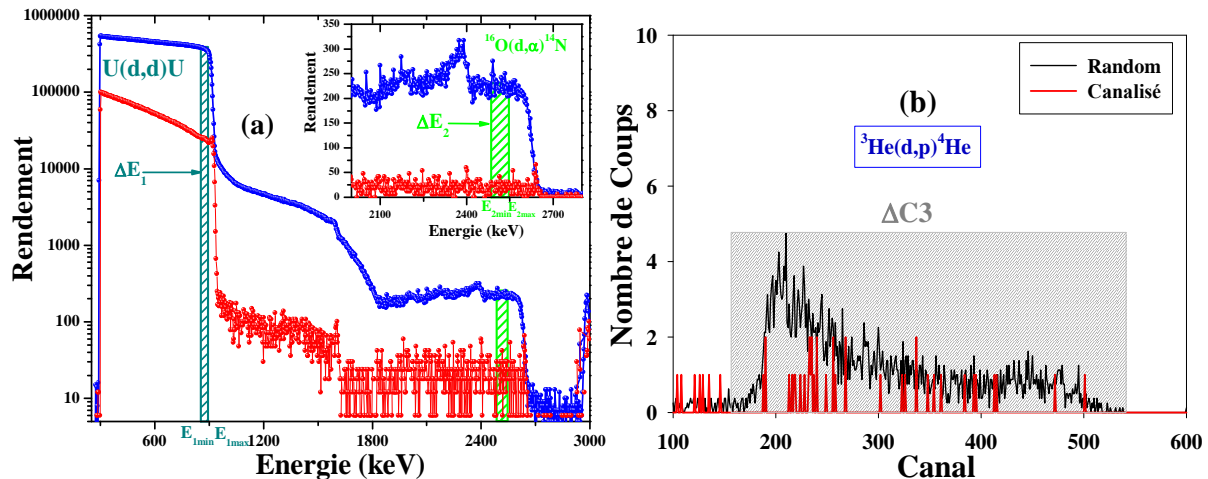


Figure II.17 : Spectres expérimentaux enregistrés en direction de canalisation axiale $\langle 111 \rangle$ et en direction aléatoire pour les signaux U et He sur un disque UO_2 implanté He 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Le spectre enregistré en direction Random montre une situation dans laquelle le faisceau incident n'est aligné avec aucune direction spécifique du cristal. Par contre, le spectre enregistré en direction alignée est obtenu à partir d'un faisceau incident orienté le long d'une direction cristallographique $\langle 111 \rangle$, suivant laquelle une fraction de 95 % des particules incidentes est canalisée. Sur la **Figure II.17.b** nous observons le signal hélium des deux situations citées ci-dessus. Le signal en position aléatoire est plus important en comparaison à la position canalisée.

II.1.5.d.iii. Détermination des régions d'intérêt

Après avoir déterminé les coordonnées de l'axe principal $\langle 111 \rangle$, l'étape ultime de caractérisation d'un monocristal par canalisation consiste à réaliser des rotations autour de la position d'un axe par incréments successifs d'un des deux axes Rot X et/ou Rot Y. Pour chaque nouvelle position angulaire ainsi obtenue, nous enregistrons les deux spectres NRA et RBS. Puis nous calculons le rendement par rapport au spectre Random dans une fenêtre de d'énergie ΔE_1 pour l'uranium et ΔE_2 pour l'oxygène. Ces deux intervalles d'énergie représentent les régions d'intérêt des deux signaux uranium et oxygène. Cette région d'intérêt correspond à une couche du matériau où la majorité de l'hélium est implantée. Cette profondeur représente également une couche endommagée où la concentration de défauts, générés par l'implantation d'hélium, est maximale.

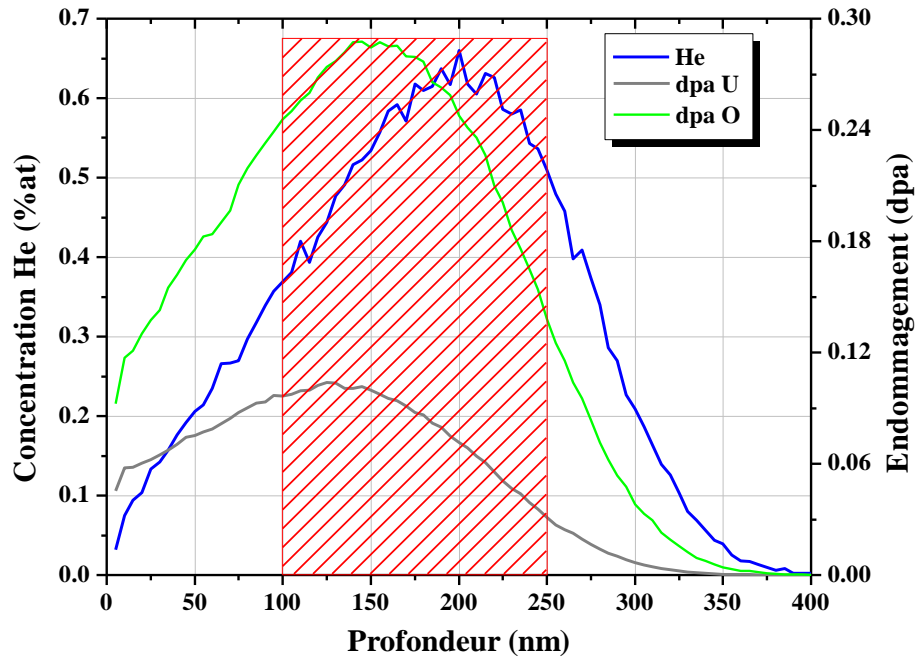


Figure II.18 : Distributions en profondeur des ions ^3He de 50 keV implantés dans UO_2 à la fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et des déplacements par atome d'oxygène et d'uranium. Les différentes distributions sont calculées par SRIM [13]. La région d'intérêt est représentée par un rectangle en couleur rouge (hachuré).

Pour déterminer les énergies correspondant aux frontières $\Delta E_1 [E_{1\min}, E_{1\max}]$ et $\Delta E_2 [E_{2\min}, E_{2\max}]$, il faut d'abord connaître la distribution de défauts générés par l'hélium de 50 keV dans le dioxyde d'uranium en fonction de la profondeur. Une simulation avec le logiciel SRIM a été réalisée et les résultats sont représentés dans la **Figure II.18**. Nous remarquons que la concentration de défauts d'uranium et d'oxygène est importante entre 100 et 250 nm. Maintenant, il reste à définir les énergies correspondant à ces deux profondeurs 100 et 250 nm. Dans le cas des signaux uranium et oxygène, nous calculons avec le logiciel SRIM l'énergie des deutons d'énergie incidente 950 keV aux profondeurs 100 et 250 nm.

L'énergie des deutons rétrodiffusés sur les noyaux d'uranium est calculée à partir du terme K défini à l'**équation II.1** pour les deux profondeurs X fixées. La perte d'énergie des deutons rétrodiffusés après la traversée de l'épaisseur $X/\cos(\theta)$ est estimée à nouveau par le logiciel SRIM. Les deux énergies des deutons (issus de la rétrodiffusion à l'angle θ à 100 et 250 nm) détectés et par conséquent la valeur ΔE_1 sont alors déduites.

Pour le signal oxygène, la cinématique de la réaction nucléaire $^{16}\text{O} (^2\text{H}, ^4\text{He}) ^{14}\text{N}$ permet de calculer le spectre en énergie des alphas émis en fonction de la profondeur d'émission, indirectement en fonction de l'énergie des deutons incidents [10]. Comme nous connaissons l'énergie des deutons aux deux profondeurs citées ci-dessus, les énergies des alphas émis à 100 et 250 nm sont estimées. Nous calculons ensuite avec le logiciel SRIM l'énergie des particules alphas détectées, c'est-à-dire après la traversée de l'épaisseur $X/\cos(\theta)$. La région d'intérêt ΔE_2 est alors déterminée.

Techniques expérimentales

Les régions d'intérêt ΔE_1 de l'uranium et ΔE_2 de l'oxygène sont schématisées sur la **Figure II.19**. Les détails des calculs ainsi que les énergies des particules sont représentés dans les **Tableau II.2**. Dans le cas du signal hélium, la zone d'intérêt est très étendue (voir **Figure II.17**) afin d'intégrer le signal He sur l'ensemble de la zone implantée.

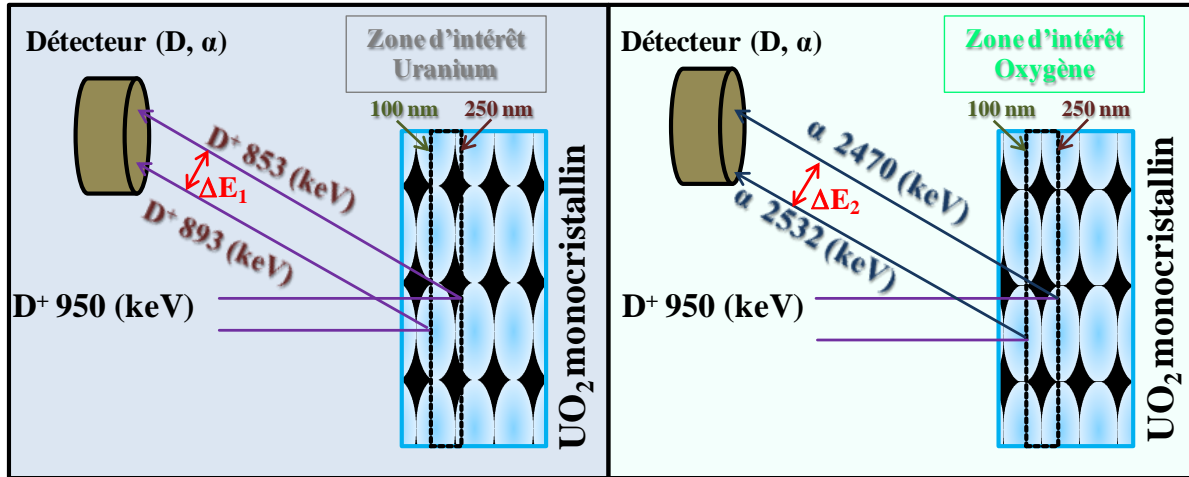


Figure II.19 : Représentation des zones d'intérêt pour le signal uranium et oxygène suivant l'axe principal $\langle 111 \rangle$.

Profondeur (nm)	Energie D ⁺ incident (keV)	Uranium	Oxygène
		Energie D ⁺ Détecté (keV)	Energie α détecté (keV)
100	937	893	2532
250	917	853	2470

Tableau II.2 : Région d'intérêt des signaux uranium et oxygène suivant l'axe $\langle 111 \rangle$.

Pour réaliser des balayages angulaires suivant les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ du cristal UO_2 , il faut changer l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau et donc modifier la distance parcourue par les particules (D^+ et α) dans le matériau. De ce fait, il est nécessaire de recalculer les régions d'intérêt pour chaque angle d'incidence exploré, soit dans le présent travail, pour les axes principaux du cristal, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ correspondant respectivement à des angles de rotation de $35,32^\circ$ et $54,74^\circ$. Les régions d'intérêts de l'uranium et de l'oxygène pour les deux axes sont répertoriées dans les **Tableau II.3** et **Tableau II.4**.

Profondeur (nm)	Energie D ⁺ incident (keV)	Uranium	Oxygène
		Energie D ⁺ Détecté (keV)	Energie α détecté (keV)
100	935	888	2533
250	914	841	2468

Tableau II.3 : Région d'intérêt des signaux uranium et oxygène suivant l'axe $\langle 110 \rangle$.

Profondeur (nm)	Energie D ⁺ incident (keV)	Uranium	Oxygène
		Energie D ⁺ Détekté (keV)	Energie α détekté (keV)
100	929	871	2529
250	897	796	2462

Tableau II.4 : Région d'intérêt des signaux uranium et oxygène suivant l'axe $\langle 100 \rangle$.

II.1.5.d.iv. Représentations des balayages angulaires

L'ensemble des données ainsi obtenues sur les trois types d'atomes (U, O, He) constitue des courbes de balayage angulaire qu'on appelle des «DIP» présentées à la Figure II.20. Elles représentent les rendements relatifs en fonction de l'angle de balayage Ψ . Les deux DIP réalisés sur l'uranium et l'oxygène sont caractérisés par un minimum χ_{\min} très prononcé en position axiale i.e. pour un angle $\Psi=0^\circ$.

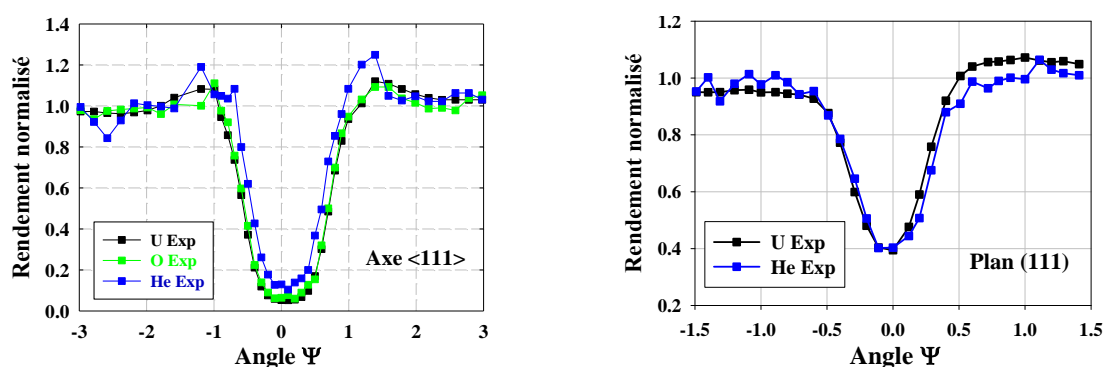


Figure II.20 : Courbes de balayage angulaire (DIP) enregistrées suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ et le plan (111). La courbe en bleu représente le signal hélium, en vert le signal oxygène et en noir le signal uranium.

Pour simplifier le langage et faciliter la description des courbes de balayages angulaires dans la suite du manuscrit et particulièrement au quatrième chapitre, nous introduisons les expressions suivantes. Y_U défini comme le nombre total de deutons rétrodiffusés et détektés à 165° dans la gamme d'énergie $[E_{1\min}, E_{1\max}]$ soit ΔE_1 sera nommé signal uranium. Le rendement χ_U exprimé dans l'équation II.4 est nommé rendement du signal uranium. Y_{Ox} défini comme le nombre total d'alphas émis par la réaction $^{16}O(^2H, ^4He)^{14}N$ et détektés à 165° dans la gamme d'énergie $[E_{2\min}, E_{2\max}]$ sera nommé signal oxygène. Le rendement χ_{Ox} est appelé rendement du signal oxygène. Y_{He} défini comme le nombre total de protons émis par la réaction $^3He(^2H, ^1H)^4He$ et détektés à 0° dans la région d'intérêt ΔC_3 sera nommé signal hélium. Le rendement χ_{He} est nommé rendement du signal hélium.

II.1.5.d.v. Endommagement du cristal par le faisceau d'analyse

La technique de canalisation a été utilisée (voir Chapitre 4) pour étudier l'endommagement, des sous réseaux uranium et oxygène, induit par l'implantation d' 3He d'énergie de 50 keV à une fluence de 1×10^{15} at.cm⁻² dans l' UO_2 . Cette étude a été réalisée

Techniques expérimentales

avec un faisceau de deutons de 950 keV à un courant d'environ de 1,2 nA. Un balayage angulaire suivant un axe nécessite un temps d'acquisition d'environ 16 heures. Pour ces conditions d'analyse la fluence des deutons dans le matériau UO_2 est estimée à $2,7 \times 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Durant l'analyse, le faisceau de deutons provoquent des déplacements d'atomes. Par conséquent, l'endommagement dû au faisceau d'analyse deutérium pourrait se superposer à celui généré par l'implantation d'hélium. Grâce aux calculs SRIM, nous avons effectué une comparaison de l'endommagement qui provient des deux particules. Le résultat est représenté sur la **Figure II.21**. Le pic d'endommagement des deutons est de 0,14 dpa à 5,5 μm de profondeur. Les dpa générés par l'hélium en proche surface sont plus important que ceux provoqués par le faisceau d'analyse. En effet, sur l'intervalle de profondeur de 100 à 250 nm, le rapport des dpa induits par les deutons représente 20 % des dpa générés par l'hélium.

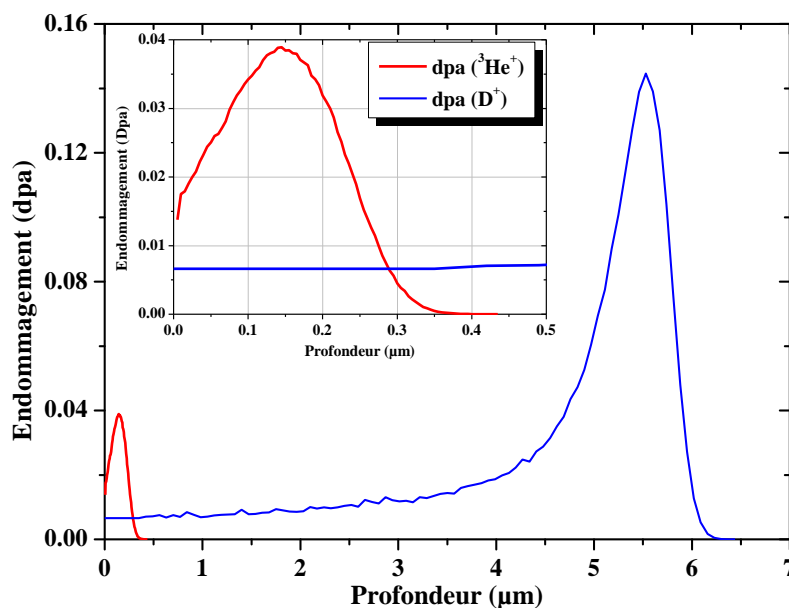


Figure II.21 : Comparaison de l'endommagement induit par les ions $^3\text{He}^+$ de 50 keV implantés à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans l' UO_2 à celui engendré par le faisceau d'analyse D^+ d'énergie de 950 keV pour réaliser un DIP axial.

II.1.6. Quantifications des résultats expérimentaux

La technique de canalisation est une méthode d'analyse bien adaptée à l'étude du désordre et à la localisation des impuretés dans une structure cristalline. Les résultats expérimentaux obtenus grâce à cette technique sont sous forme de spectres de rétrodiffusion et de réaction nucléaire. L'interprétation de tels résultats est en général une tâche ardue. La difficulté majeure de la technique est l'extraction des informations quantitatives à partir des spectres expérimentaux telles que les fractions d'atomes déplacés de leur site et la fraction d'impuretés positionnées dans des sites de haute symétrie. L'outil indispensable pour une telle quantification est la simulation numérique.

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode de Monte Carlo [14;15]. Le code de calcul McChasy (Monte Carlo CHAnneling SYmulations) a été développé à l'Institut Soltan

pour les Recherches Nucléaires de Varsovie. Il est dédié à la quantification et à l'interprétation des données expérimentales de la canalisation des ions dans des cibles cristallines. Il a été utilisé avec succès pour simuler des résultats expérimentaux obtenus sur la structure de bon nombre de matériaux par exemple : l'étude des modifications structurales dans le dioxyde d'uranium implanté avec des ions lourds [16], le désordre induit par l'hélium et le xénon dans la zircone [17] ainsi que l'étude de la déformation du cristal GaN due à la formation de dislocations après irradiation [18]. Il faut noter que ces calculs peuvent être réalisés dans le cas d'un cristal cubique ou hexagonal.

Dans ces simulations, le calcul de la trajectoire d'une particule repose sur les hypothèses suivantes :

- Les angles entre le vecteur vitesse de la particule incidente et la direction de l'axe cristallographique sont considérés comme petits (inférieurs à 7°).
- Le changement de direction du projectile se produit à chaque interaction avec le plan cristallographique rencontré. Entre deux plans, le projectile se déplace en ligne droite.
- Les collisions entre le projectile et les atomes d'un plan sont décrites classiquement à l'aide de potentiels écrantés.

La probabilité de la rétrodiffusion sur un atome du cristal est évaluée pour chaque type d'atome en tenant compte des valeurs spécifiques de l'amplitude des vibrations thermiques, de la section efficace et de la position de l'atome d'hélium. La première étape de cette simulation consiste à introduire dans le logiciel les paramètres initiaux du modèle :

- La structure du cristal;
- L'énergie des particules incidentes (deutons);
- La profondeur simulée;
- La position du faisceau par rapport à l'axe structure (valeurs de l'angle Ψ);
- L'amplitude des vibrations thermiques des atomes du cristal;
- Les fractions d'atomes du cristal déplacés de leur site;
- La fraction des impuretés positionnées dans des sites de haute symétrie.

Le calcul de simulation proprement dit commence par le tirage aléatoire de la position du projectile à l'entrée de la cible. Nous entrons ensuite dans une double boucle qui a pour but de calculer la trajectoire du projectile et la probabilité de rétrodiffusion pour chaque plan cristallin traversé. Enfin, lorsque la particule a atteint la fin du parcours fixé, nous considérons une nouvelle particule, et le calcul recommence avec le tirage aléatoire de la position de cette nouvelle particule à l'entrée de la cible.

Techniques expérimentales

Après avoir pris en considération un grand nombre (10^4) d'ions, les résultats sont normalisés afin d'obtenir le spectre en énergie final. Puis la même procédure est effectuée pour une autre direction du faisceau incident par rapport à la cible, le résultat final étant l'obtention d'une courbe de balayage angulaire à partir des différents spectres de canalisation. Enfin, les résultats de simulation pour chaque axe sont comparés aux résultats expérimentaux. Il faut noter qu'un ajustement de certains paramètres du modèle à savoir l'amplitude des vibrations thermiques des atomes, les fractions d'atomes du cristal déplacés de leur site et la fraction d'impuretés positionnées dans un site de haute symétrie, peut être effectué pour aboutir à une superposition des deux courbes de balayages angulaires expérimentale et simulée.

Inversement, les principaux inconvénients de ces calculs sont, d'une part, la disponibilité réduite des codes de simulation qui incluent des fichiers d'entrée sophistiqués (contenant des informations sur la géométrie de l'expérience, la structure cristalline du matériau considéré, l'orientation du cristal, l'amplitude des vibrations thermiques, le type et la distribution de défauts...), et d'autre part la nécessité de connaître la nature des défauts créés.

II.2. La spectroscopie d'annihilation de positons

Les positons peuvent être utilisés pour détecter la présence des lacunes et des cavités dans les solides [11]. La spectroscopie d'annihilation de positons a été développée au début des années 70 [19] pour l'étude des métaux puis étendue à la détection des défauts de charge neutre ou négative dans les semi-conducteurs. Aujourd'hui, le champ d'application s'est ouvert à l'étude des volumes libres dans les polymères et les matériaux nanoporeux. Dans cette partie, nous décrivons la spectroscopie d'élargissement Doppler utilisée pour caractériser les défauts lacunaires induits par l'hélium l'iode et le krypton dans le dioxyde d'uranium.

II.2.1. Emission et interactions des positons avec les solides

II.2.1.a. Source de positons

Le positon a été prédit par Dirac en 1930 [20] puis mis en évidence expérimentalement deux ans plus tard par Anderson [21]. Le positon est l'antiparticule de l'électron. Il a une charge électrique de $+1,6 \times 10^{-19}$ C, un spin de $\frac{1}{2}$, et la même masse que l'électron [11]. Dans le vide, le positon est stable et sa durée de vie est de 10^{21} ans. Par contre, dans la matière il est rapidement thermalisé et s'annihile avec un électron pour donner naissance à des rayonnements gamma.

Les positons peuvent être obtenus à partir de la désintégration β^+ d'un isotope radioactif. Prenant l'exemple de ^{22}Na (voir **Figure II.22**), le processus de cette décroissance est décrit par la réaction suivante :



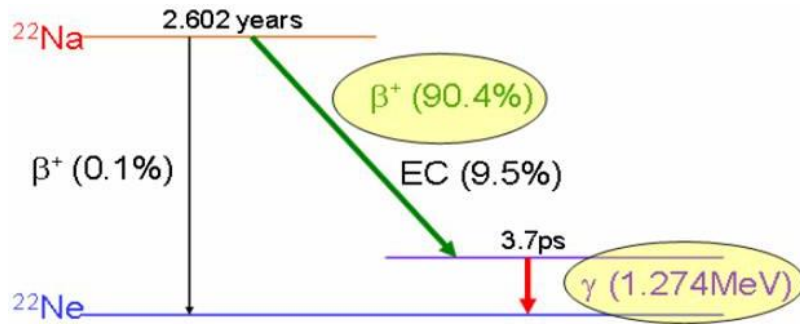


Figure II.22 : Processus de désintégration de ^{22}Na .

L'isotope ^{22}Na est souvent choisi pour sa période (2,6 ans) et son rendement d'émission de positons élevé, par rapport à d'autres isotopes (^{64}Cu , ^{58}Co , ^{19}Ne , ...) [11]. L'émission d'un γ avec une énergie de 1,28 MeV permet la mesure de temps de vie des positons par détection en coïncidence du temps qui sépare l'émission de ce photon de celle des gammas d'annihilation à 511 keV [22].

II.2.1.b. Positons lents

La spectroscopie d'annihilation de positons peut être mise en œuvre en utilisant un faisceau de positons lents (0,5-25 keV). Il permet de caractériser les premiers μm sous la surface. Les mesures sur le dioxyde d'uranium ont été réalisées grâce à l'accélérateur du CEMHTI (schéma représenté sur la **Figure II.23**) qui délivre un faisceau monoénergétique, dont l'énergie, variable, permet de contrôler la profondeur d'implantation.

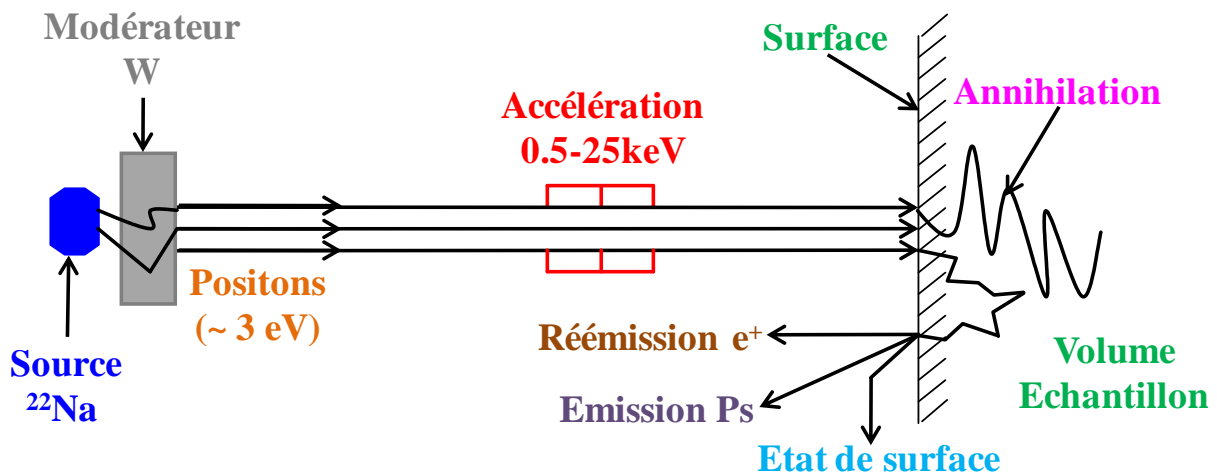


Figure II.23 : Schéma de principe du faisceau du CEMHTI.

Une partie des positons émis par une source radioactive de ^{22}Na de 60 mCi est thermalisée par un modérateur puis spontanément réémise avec une faible énergie de l'ordre de 3 eV dans une direction normale à la surface du modérateur. Le modérateur est une feuille de tungstène (W), ce métal possède un travail de sortie négatif (3 eV) pour les positons et il a un faible rendement de modération de l'ordre 10^{-4} à 10^{-5} .

Techniques expérimentales

Un filtre en énergie, qui prend la forme d'un coude dans lequel on applique un champ magnétique, permet d'éliminer les positons qui n'ont pas été modérés. Les particules forment alors un faisceau guidé et accéléré vers l'échantillon à étudier grâce à des champs magnétiques et électriques. Les positons monoénergétiques peuvent acquérir des énergies comprises entre 0,1 et 25 keV.

II.2.2. Pénétration dans la matière

II.2.2.a. Thermalisation et diffusion

Le temps de thermalisation des positons est de l'ordre de quelques picosecondes ce qui est inférieur à leur durée de vie. Dans un métal à température ambiante, le libre parcours moyen du positon l_+ est de l'ordre de 10 nm en considérant que la longueur de diffusion pour l'annihilation L^+ est de l'ordre de 100 à 200 nm [23]. Les longueurs de diffusion diminuent quand le piégeage augmente.

Après la thermalisation, les positons diffusent dans le réseau jusqu'à leur annihilation ou leur piégeage dans un défaut. S'ils sont piégés, les positons peuvent s'annihiler dans le défaut ou revenir vers le réseau. Le coefficient de diffusion du positon D_+ dans le réseau cristallin s'écrit [24] :

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} kT = \frac{kT}{m_+} \tau_{relaxation} \quad (\text{II.7})$$

K : Constante de Boltzmann;

m_+ : masse effective du positon;

μ_+ : mobilité du positon;

$\tau_{relaxation}$: temps de relaxation pour sa diffusion.

Les valeurs expérimentales de D_+ à 300 K sont de l'ordre de 1 à 2 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les métaux. Cette valeur correspond à un libre parcours moyen l_+ de :

$$l_+ = \frac{3D_+}{\sqrt{\frac{3KT}{m_+}}} \quad \text{Soit 5 à 10 nm à 300 K} \quad (\text{II.8})$$

La longueur de diffusion L_+ est donnée par

$$L^+ = \sqrt{D_+ \tau_{dif}} \quad (\text{II.9})$$

Avec τ_{dif} le temps de diffusion dans le solide.

II.2.2.b. Profil d'implantation

Pour un faisceau de positons monoénergétiques, dont l'énergie est fixée généralement entre 0,5 et 30 keV, le profil d'implantation des positons est donné par la dérivée d'une fonction gaussienne de la forme [22;25] :

$$p(z) = -\frac{d}{dz} \left(e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \right) \quad (\text{II.10})$$

La profondeur moyenne d'arrêt des positons dépend du matériau. Elle est donnée par :

$$\bar{z}(\text{cm}) = 0,886 z_0 = A E^n \quad \text{avec} \quad A = \frac{2,95 (\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n})}{\rho (\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})} \quad \text{et} \quad n = 1,7 \quad (\text{II.11})$$

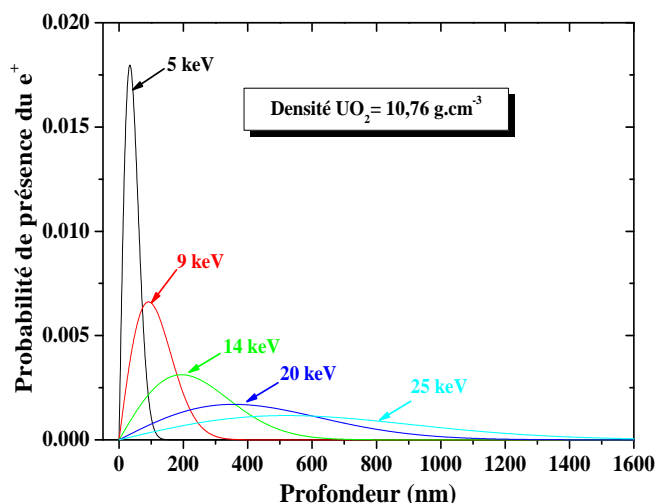


Figure II.24 : Profil d'implantation des positons lents monoénergétiques dans UO_2 .

Sur la **Figure II.24** est représenté le profil d'implantation de positons de différentes énergies dans le dioxyde d'uranium. L'épaisseur de la couche analysée augmente en fonction de l'énergie des positons et à 25 keV les positons peuvent s'implanter sur une profondeur de 1,6 μm .

II.2.2.c. Piégeage et dépiégeage des positons dans les défauts

En règle générale dans les matériaux denses les positons s'annihilent dans un état libre avec les électrons à partir d'un état délocalisé ou au contraire très localisé, notamment dans des défauts lacunaires.

Techniques expérimentales

II.2.2.c.i. Etats délocalisés :

Dans un solide parfait, la fonction d'onde associée au positon est une fonction de Bloch du type :

$$\Psi(r) = e^{ikr} \cdot u_k(r) \quad (\text{II.12})$$

Où $u_k(r)$ est le potentiel périodique du réseau.

Le positon suit la périodicité du réseau et sa probabilité de présence est maximale dans les sites interstitiels. On dit alors qu'il s'annihile dans un état délocalisé.

II.2.2.c.ii. Etats localisés :

Les défauts de type lacunaire se comportent comme des centres attractifs qui piègent les positons. Leur énergie de liaison E_b dans ces défauts est de l'ordre de 1 à 2 eV. Ces défauts constituent des puits de potentiel pour les positons qui s'annihilent dans l'environnement électronique appauvri du défaut lacunaire. L'annihilation dans les états localisés a donc des caractéristiques qui dépendent de la structure atomique du défaut lacunaire.

Le piégeage est caractérisé par un coefficient spécifique μ_d et un taux de piégeage :

$$K_d = \mu_d \cdot c_d \quad (\text{II.13})$$

Où c_d est la concentration de défauts.

Ce coefficient μ_d dépend de la nature du défaut et du processus par lequel l'énergie libérée par le piégeage est dissipée dans le solide [22].

II.2.2.d. Annihilation de paires $e^+ - e^-$

Le processus d'annihilation conserve l'énergie, le spin et la quantité de mouvement de la paire e^- , e^+ . L'énergie d'annihilation peut être transformée totalement en quantum d'énergie [23].

$$e^+ + e^- \rightarrow n\gamma \quad (\text{II.14})$$

Le nombre de photons émis dépend de l'état de spin de la paire et de la présence d'autres particules ou noyaux au voisinage proche du site de l'annihilation :

- L'annihilation à un gamma se produit pour des positons d'énergie cinétique élevée [26]. Cet état est quasiment inexistant dans nos conditions sachant que l'énergie des positons est de 540 keV pour des sources de ^{22}Na .

La spectroscopie d'annihilation de positons

- ❑ L'annihilation à deux gammas présente la section efficace la plus importante. Elle a lieu pour un spin $S=0$. Ce processus domine dans les matériaux denses comme les métaux ou les semi-conducteurs.
- ❑ Les annihilations à trois gammas ou plus ont des sections efficaces faibles. La section efficace diminue lorsque le nombre de photons γ émis augmente [22].

II.2.3. Effet Doppler

Dans le repère du centre de masse lié à une paire e^+e^- , la quantité de mouvement de la paire est nulle. Les deux photons d'annihilation sont émis dans des directions opposées avec une énergie égale à :

$$E_0 = m_0c^2 = 511 \text{ keV} \quad (\text{II.15})$$

avec c : la vitesse de la lumière

m_0 : la masse du positon / de l'électron

Dans le repère lié au laboratoire (voir **Figure II.25**), l'énergie des γ émis change en raison de l'élargissement Doppler dû à la quantité de mouvement de la paire. Les énergies des deux photons émis sont égales à $511 \text{ keV} \pm \Delta E$, et les directions d'émission, quasi-opposées, forment un angle de $180 - \Delta\theta$. Les deux paramètres sont donnés par les deux formules ci-dessous :

$$\Delta E = CP_L / 2 \quad (\text{II.16})$$

$$\Delta\theta = P_T / m_0C \quad (\text{II.17})$$

avec P_L (resp. P_T) la composante longitudinale (resp. transverse) de la quantité de mouvement de la paire e^+ / e^- .

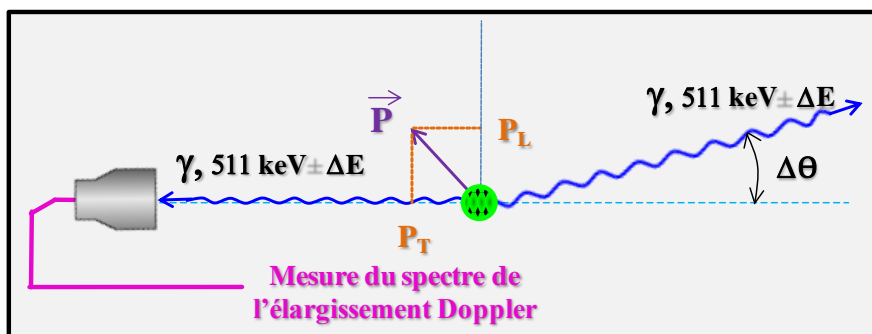


Figure II.25 : Représentation schématique de l'effet Doppler lors de l'annihilation de la paire électron-positon.

Techniques expérimentales

L'élargissement Doppler de la raie d'annihilation ΔE représente la distribution des moments des paires e^-e^+ $\rho(p)$ qui s'annihilent. La mesure de la corrélation angulaire $\Delta\theta$ des deux photons gamma d'annihilation permet de déterminer la distribution à une ou deux dimensions des moments des paires e^-e^+ qui s'annihilent dans le matériau.

II.2.4. Mesure de l'élargissement Doppler

La spectrométrie d'élargissement Doppler consiste à mesurer l'énergie des gammas émis lors de l'annihilation. Nous visons alors à obtenir le pic d'annihilation centré à 511 keV représentant la mesure des moments des paires e^+e^- . L'élargissement Doppler ΔE résultant de cet effet n'est que de quelques keV. Cela nécessite une chaîne de spectrométrie gamma de haute résolution.

II.2.4.a. Chaîne d'acquisition

La chaîne d'acquisition est représentée sur le schéma suivant :

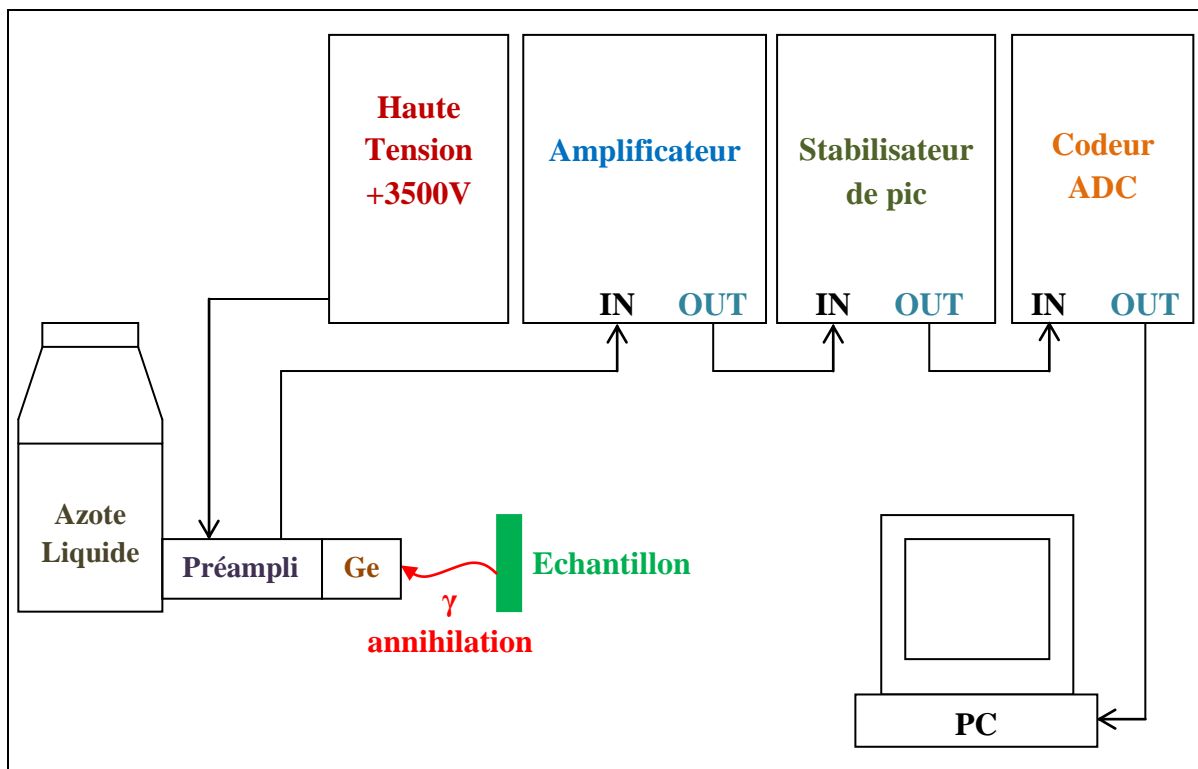


Figure II.26 : Schéma de principe d'une chaîne de mesure d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV.

Les gammas émis lors de l'annihilation sont détectés par une jonction Ge très pure maintenue à la température de l'azote liquide (77 K) et polarisée à une tension de +3500 V. Les charges créées dans le détecteur sont recueillies par l'intermédiaire d'un préamplificateur placé au contact de la jonction. Les signaux passent ensuite dans un amplificateur

La spectroscopie d'annihilation de positons

conventionnel. Un dispositif anti-empilement est nécessaire car le taux de comptage lors des mesures d'élargissement Doppler peut être élevé.

Les signaux obtenus sont ensuite classés et stockés suivant leur amplitude par un convertisseur analogique digital (ADC). Ces données sont collectées par informatique et forment un spectre Doppler (voir **Figure II.27**) dans lequel sont classés les photons gamma γ d'énergie comprise entre $511 \text{ keV} \pm dE$ où dE est la largeur d'un canal en keV ($8,23 \times 10^{-2} \text{ keV/canal}$ dans notre cas).

En général, on accumule $\sim 7 \times 10^5$ coups dans un spectre Doppler. La **Figure II.27** représente la raie d'annihilation obtenue sur un échantillon UO_2 vierge. Le spectre, représenté en coordonnées semi-logarithmiques, est centré sur la raie d'annihilation qui se situe à 511 keV.

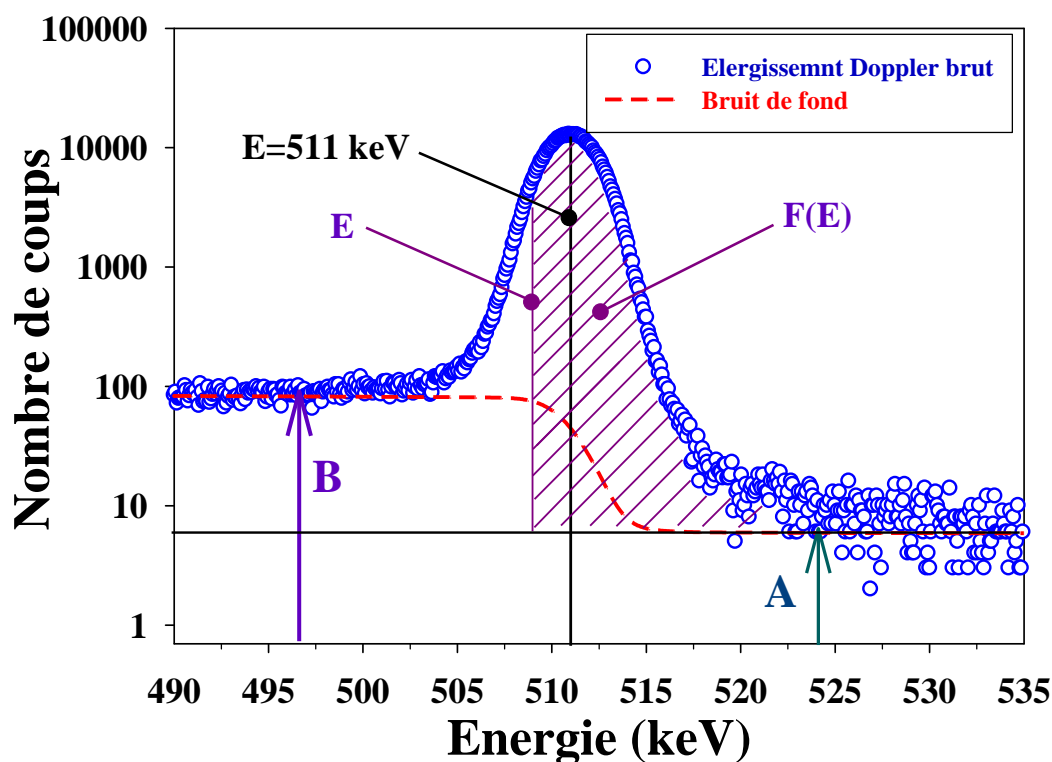


Figure II.27 : Spectre brut d'élargissement Doppler.

A celui-ci, il faut soustraire le bruit de fond (électronique + effet photoélectrique et Compton). Cette soustraction peut s'effectuer linéairement en évaluant des bruits de fond moyens à gauche et à droite de la raie à 511 keV, mais cette méthode ne conduit pas à une bonne représentation du bruit de fond à soustraire, car elle ne rend pas bien compte de sa discontinuité au passage de front Compton. Le bruit de fond est donc calculé à une énergie E donnée de la manière suivante [27] :

$$BG(E) = A + (B - A) \frac{F(E)}{F_{totale}} \quad (\text{II.18})$$

Techniques expérimentales

Avec :

$BG(E)$, bruit de fond à l'énergie E , (dans le cas de l' UO_2 E varie entre 490 et 535 keV)

A , moyenne du bruit de fond à droite du pic (5,94 coups pour UO_2 vierge)

B , moyenne du bruit de fond à gauche du pic (85,70 pour UO_2 vierge)

$F(E)$, aire du spectre entre l'énergie E et l'extrémité droite du spectre (voir [Figure II.27](#))

F_{totale} , aire totale du spectre.

A titre d'exemple : pour une énergie $E=490$ keV, $F(E)=F_{totale}$ alors: $BG(E)=B$

Dans le cas où $E=535$ keV, $F(E)=0$ et donc $BG(E)=A$

Sur un spectre, le phénomène d'élargissement Doppler est relativement difficile à détecter à l'œil nu. Nous caractérisons donc la distribution de la probabilité qu'une annihilation se produise dans l'un ou l'autre cas par deux paramètres de forme S et W . Ce sont des intégrales normalisées au nombre de coups dans le spectre Doppler, S est la fraction d'annihilations survenues avec un faible écart à l'énergie d'annihilation 511 keV. W est la fraction d'annihilations avec un écart ΔE élevé soit le résultat d'une annihilation de paire électron-positon de fort moment. Il est à noter que lors de l'annihilation, le positon est quasi toujours thermalisé. $\rho(p)$ reflète donc la distribution des moments des électrons qui s'annihile avec les positons. La fraction d'annihilation de faible moment S (resp W) représente donc essentiellement les annihilations avec des électrons de valence (des électrons de cœur)

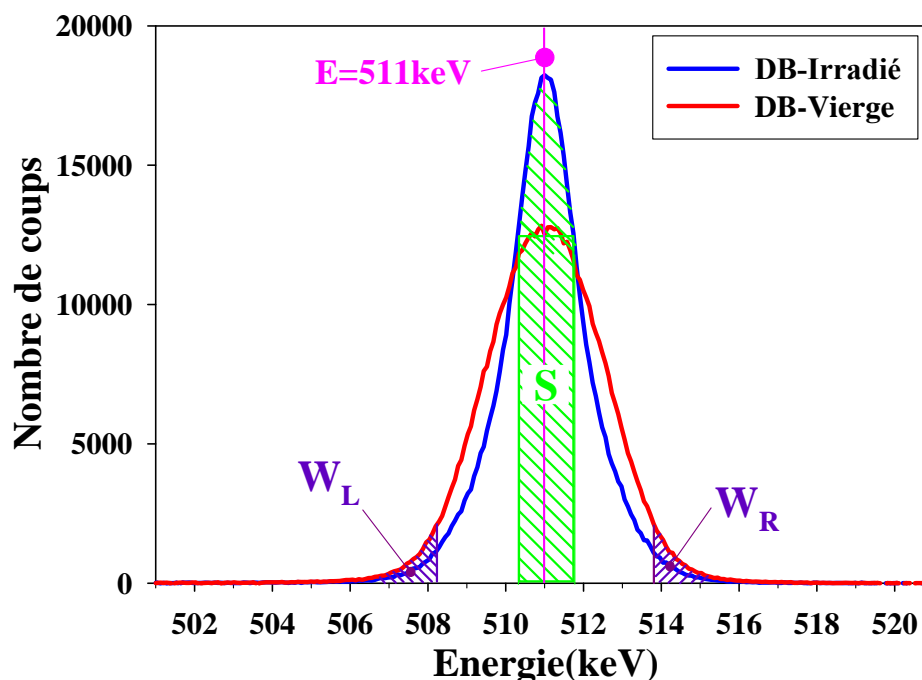


Figure II.28 : Schéma de spectre corrigé représentant les zones délimitées pour les fractions d'annihilation S et W .

Pour calculer ces fractions, il est nécessaire de définir une fenêtre en énergie au centre de la raie à 511 keV $[-E_S, E_S]$ permettant le calcul de S et deux fenêtres sur les ailes du pic,

symétriques par rapport au centre, $[-E_{W1}, -E_{W2}]$ et $[E_{W2}, E_{W1}]$, qui permettent le calcul de W . S et W sont définis comme des rapports entre le nombre d'événements dans leurs intervalles respectifs et le nombre total d'événements dans le pic d'annihilation.

$$S = \frac{N(-E_s; E_s)}{N_{Total}} \text{ et } W = W_R + W_L = \frac{N(-E_{W1}; -E_{W2}) + N(E_{W1}; E_{W2})}{N_{Total}} \quad (\text{II.19})$$

II.2.4.b. Analyse Vepfit pour les spectres Doppler

L'intérêt d'utiliser un faisceau de positons monoénergétiques est de mesurer les S et W en fonction de l'énergie E . Les résultats de ces mesures donnent une information sur la distribution de défauts en profondeur. Les mesures d'élargissement Doppler sont analysées à l'aide d'un programme d'ajustement et de modélisation des courbes expérimentales, le programme Vepfit [28]. Le programme d'ajustement tient compte du profil d'implantation en profondeur des positons pour une énergie donnée (selon le profil Makhovian décrit par la **relation II.9**) et ainsi que de la diffusion du positon dans la matière.

Le programme Vepfit décrit le système en termes d'empilement de couches (voir **Figure II.29**) où le piégeage des positons est différent et chaque couche i possède 3 paramètres S_i , W_i et $L^+_{i \text{ eff}}$. La valeur de S ou de W pour une énergie donnée est :

$$S(E) = \sum_{i=1}^n f_i(E) S_i + f_{surface}(E) S_{surface} \quad (\text{II.20})$$

$$W(E) = \sum_{i=1}^n f_i(E) W_i + f_{surface}(E) W_{surface}$$

Où $f_i(E)$ est la fraction des positons d'énergie incidente E annihilés, dans la région homogène i , et $f_{surface}(E)$ est la fraction d'annihilations des positons d'énergie E à la surface. f_i dépend à la fois de l'énergie incidente de positons et de leur profondeur d'implantation et ainsi que de leur capacité à diffuser dans l'échantillon une fois qu'ils sont thermalisés. L'ajustement des courbes expérimentales $S(E)$ et $W(E)$ permet de remonter aux caractéristiques de chaque couche i qui sont les S_i , W_i , la longueur de diffusion effective $L^+_{i \text{ eff}}$ des positons et l'épaisseur de chaque couche d_i .

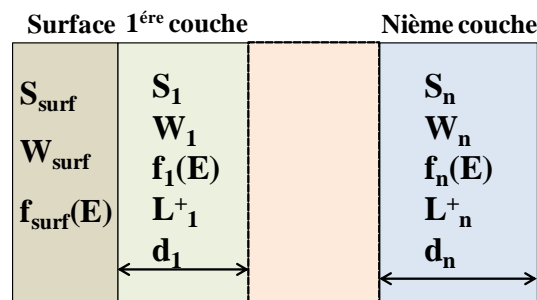


Figure II.29 : Représentation de la structure en couches homogènes modélisée par le logiciel VEPFIT.

II.2.4.c. Dépouillements et interprétations des résultats

L'annihilation des positons dans des défauts lacunaires, où la densité d'électrons est faible, engendre une diminution de la fraction d'annihilation des paires e^+e^- de fort moment W et une augmentation de la fraction d'annihilation des paires e^+e^- de faible moment S . Les caractéristiques d'annihilation dans le réseau et dans les défauts lacunaires sont notées respectivement (S_L , W_L) et (S_{Vi} et W_{Vi}).

Des mesures par spectroscopie d'annihilation de positons ont été réalisées par H. Labrim et al. [29] dans l'objectif d'étudier l'évolution des caractéristiques d'annihilation S et W en fonction de l'énergie de positons d'un disque UO_2 avant et après implantation $^3He^+$ d'énergie de 1 MeV à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Les caractéristiques d'annihilations S et W obtenues ont été normalisées par rapport à celles d'un échantillon référence appelé Ga16. Ce dernier est un disque UO_2 vierge avec un $S = 0,3713$ et $W = 0,07856$.

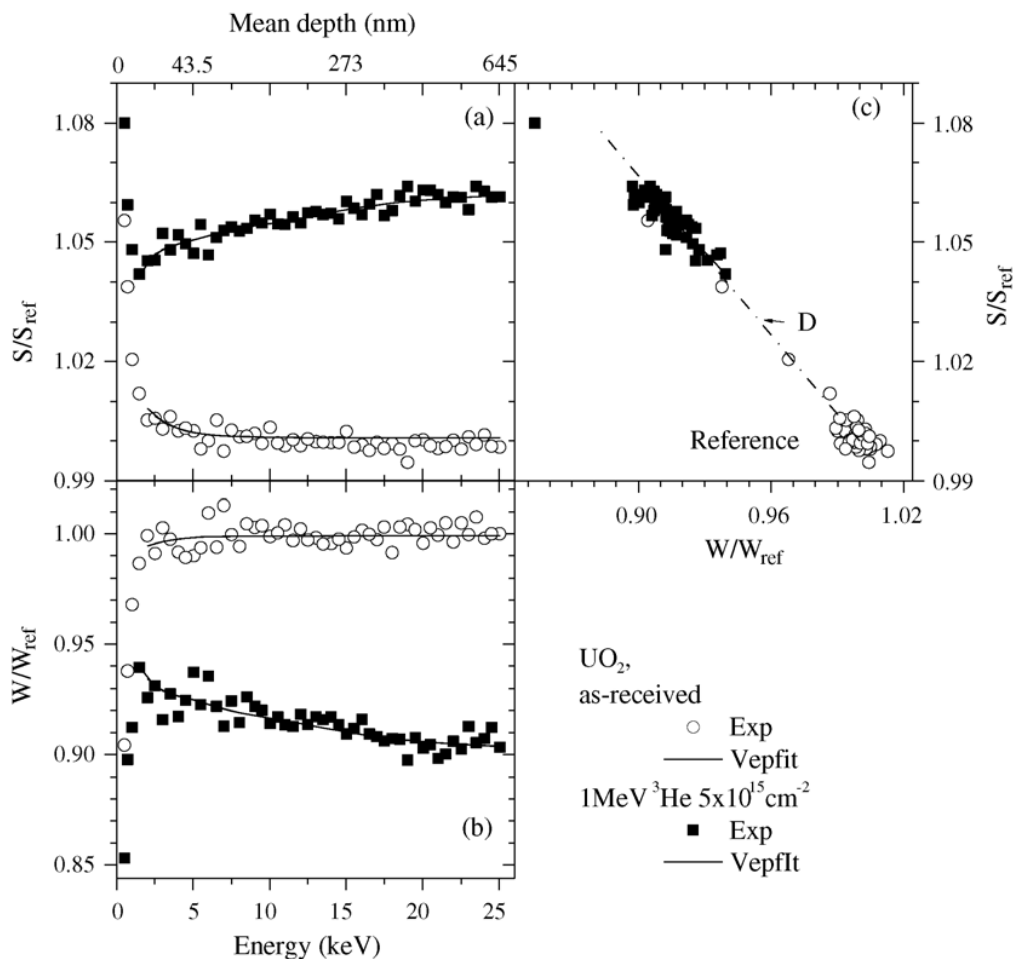


Figure II.30 : Evolution, en fonction de l'énergie des positons, des fractions d'annihilation de faible moment S/S_{ref} (a) et de fort moment W/W_{ref} (b) et variation de S en fonction de W (c) pour un disque d' UO_2 avant (O) et après implantation (\blacksquare) $^3He^+$ de 1 MeV à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. La ligne en trait continu est la courbe théorique issue de l'ajustement par Vepfit.

La spectroscopie d'annihilation de positons

Les résultats de cette étude, représentés sur la **Figure II.30**, montrent dans le cas d'un échantillon vierge que S (resp W) diminue rapidement (augmente) en fonction de l'énergie de positons de 0,5 à 2 keV et plus lentement jusqu'à 5 keV. A partir de 5 keV les fractions S et W atteignent des valeurs plateau. L'ajustement Vepfit des résultats expérimentaux a été réalisé avec un modèle à une seule couche homogène avec une longueur de diffusion effective de positons de 11 nm. La longueur de diffusion des positons estimée est de l'ordre de 10 nm. Elle est très faible par rapport à la longueur de diffusion déterminée pour d'autres matériaux (100-300 nm) [30] et cela pourrait être dû soit à la présence de défauts chargés négativement qui piègent les positons dans le volume ou à des états de surface spécifiques qui permettent d'établir un potentiel de surface répulsif (par courbure de bandes) qui pourrait pousser les positons vers le volume. Dans le cas de l'échantillon implanté, nous pouvons constater que S (resp W) augmente (diminue) pour les positons d'énergie supérieure à 2 keV. Ce qui confirme la création de défauts lacunaires après implantation hélium. La représentation de S en fonction de W montre que tous les points de l'échantillon implanté sont sur la même droite caractéristique de l'annihilation des positons dans un défaut qui implique le déplacement d'un atome d'uranium et donc une lacune d'uranium dont la nature sera discutée dans le chapitre 3 [31].

Une autre étude sur le silicium a été réalisée par Hakala et al. [32] et a montrée qu'il est possible dans ce matériau mono-élémentaire de distinguer des défauts de nature différente grâce à la représentation de S en fonction de W (voir **Figure II.31**). Ils ont calculé les valeurs S_L et W_L dans le réseau ainsi que S_{Vi} et W_{Vi} correspondant aux différents défauts lacunaires, où i représente le nombre d'atomes manquants. Si $i = 1$, ce sont les valeurs correspondant à la monolacune V_{Si} , pour $i = 2$ à la bilacune, pour $i = 3$ à la trilacune...

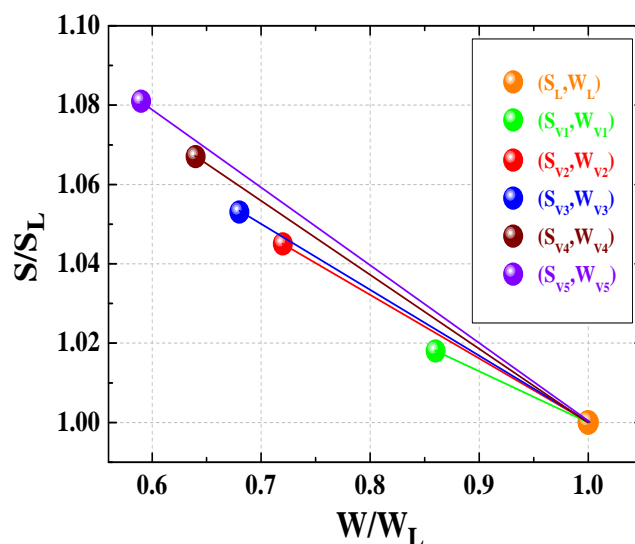


Figure II.31 : Evolution théorique des fractions d'annihilations positon-électron de faible moment S et positon-électron de fort moment W en fonction de la taille des lacunes dans le silicium.

Techniques expérimentales

Pour chaque défaut i , la pente $R_i = \frac{S_{V_i} - S_L}{W_{V_i} - W_L}$ est différente. Elle a une valeur absolue

qui augmente avec le nombre de lacunes que contient le défaut.

II.3. Conclusions du chapitre

Dans le cadre de l'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, les analyses par faisceaux d'ions offrent de nombreuses possibilités. La technique RBS, par la réaction $^{238}\text{U} (^2\text{H}, ^2\text{H}) ^{238}\text{U}$, permet d'étudier d'une part l'endommagement du sous réseau uranium par l'implantation hélium et d'autre part la restauration de ce réseau après recuit thermique. La technique NRA via les réactions nucléaires $^3\text{He} (^2\text{H}, ^4\text{He}) ^1\text{H}$ et $^{16}\text{O} (^2\text{H}, \alpha) ^{14}\text{N}$ serviront à étudier respectivement la localisation de l'hélium dans le réseau cristallin du dioxyde d'uranium et le sous-réseau oxygène. Enfin les caractérisations par spectroscopie d'annihilations de positons permettent de sonder les défauts lacunaires et d'étudier leur comportement après recuit (recombinaison ou/et agglomération) dans les échantillons UO_2 implantés hélium et irradiés aux ions lourds.

II.4. Bibliographie

- [1] A. Gentils, "Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconite et le spinelle", Thèse, Orsay, Paris, France, 2003.
- [2] C.R. Brundle, C.A. Evans, J.S. Wilson, Encyclopedia of materials characterization, 1992.
- [3] T. Sauvage, et al, J. Nucl. Mater., 327 (2004) 159.
- [4] G.Amsel, Thesis, Ann. Phys, 9 (1964) 297.
- [5] E. Kashy, R.R. Perry, J.R. Risser, Phys. Rev, 117 (1960) 1289.
- [6] F. Pászti, Nucl. Instr. & Meth. B, 66 (1992) 83.
- [7] F. Chamseddine, T. Sauvage, S. Peugeot, Nucl. Instr. & Meth. B, 268 (2010) 1862.
- [8] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, H. Khodja, Nucl. Instr. & Meth. B, 268 (2010) 2133.
- [9] G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, M.F. Barthe, Nucl. Instr. & Meth. B, 258 (2007) 471.
- [10] J.R. Tesmer, N. Nastasi, Handbook of modern ion beam materials analysis, MRS, Pittsburgh, 1995.
- [11] P.E. Devanarayanan, A report on, Setting up of positron lifetime spectrometer, Birla institute of technology and science-pilani goa campus, 2006.
- [12] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Materials analysis by ion channeling, Academic Press, INC, 1982.
- [13] J.F. Ziegler, U. Littmark, J.P. Biersack, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon, New York, 1985.
- [14] J.H. Barrett, Phys. Res. B, 3 (1971) 1527.
- [15] A. Kling, Nucl. Instr. & Meth. B, 102 (1995) 141.
- [16] F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.-C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nucl. Instr. & Meth. B, 136-138 (1998) 465.
- [17] F. Garrido, L. Vincent, L. Nowicki, G. Sattonnay, L. Thomé, Nucl. Instr. & Meth. B, 266 (2008) 2842.
- [18] A. Turos, L. Nowicki, A. Stonert, K. Pagowska, J. Jagielski, A. Muecklich, Nucl. Instr. & Meth. B, 268 (2010) 1718.
- [19] A.P. Mills, E.M. Gullikson, Appl. Phys. Lett, 49 (1986) 17.
- [20] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Sci, 26 (1930) 361.
- [21] C.D. Anderson, Phys. Res. B, 43 (1933) 491.
- [22] M.F. Barthe, C. Corbel, G. Blondiaux, Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, 2010.
- [23] I. Procházka, Mater. Struc, 8 (2001) 55.
- [24] L.Henry, "Structure atomique et activité électronique des défauts natifs et induits par irradiation dans le carbure de silicium 6H-SiC déterminées par annihilation de positons", Thèse, Orléans, France, 1999.
- [25] L.V. Jorgensen, J.P. Merrison, B.I. Deutch, M. Charlton, G.O. Jones, Phys. Rev. B, 52 (1995) 12402.
- [26] L. Sodickson, W. Bowman, J. Stephenson, R. Weinstein, Phys. Rev, 124 (1961) 1851.
- [27] L. Baroux, Thèse Université Paris XI, 1995.

Techniques expérimentales

- [28] W. Brandt, R. Paulin, Phys. Rev. B, 15 (1977) 2511.
- [29] H. Labrim, M.F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, Appl. Surf. Sci, 252 (2006) 3256.
- [30] C.C. P. Hautojarvi, "Positron spectroscopy of defects in metals and semiconductors", in Positron spectroscopy of solids, edited by A. Dupasquier and A. P. Mills Jr, 1995, P 496.
- [31] H. Labrim, "Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons", Thèse, Orléans, France, 2006.
- [32] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B, 57 (1998) 7621.

Chapitre 3

III. Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

III.1. Introduction

III.2. Démarches et conditions expérimentales

III.2.1. Techniques de préparation des échantillons

III.2.2. Conditions d'implantation des ions iode et krypton

III.3. Défauts induits par implantations aux ions lourds

III.3.1. Analyses des disques tels que implantés

III.3.2. Discussions des résultats

III.3.3. Conclusion

III.4. Evolution thermique des défauts lacunaires

III.4.1. Comportement en température des défauts induits par les ions iode

III.4.2. Evolution des défauts induits par krypton

III.5. Conclusions du chapitre

III.6. Bibliographie

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude des défauts lacunaires induits dans l' UO_2 par implantation avec des ions lourds (Kr, I). Une synthèse bibliographique sur le comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium a été rapportée dans le premier chapitre. Les informations recueillies concernent les sites d'incorporation, les coefficients de diffusion, les mécanismes de précipitation et les stades de relâchement des deux espèces. D'après les calculs ab-initio [1;2;3], les sites d'incorporation préférentiels de l'iode et du krypton sont les défauts complexes, constitués par la lacune d'uranium et celle de l'oxygène, à savoir les bilacunes et les défauts de Schottky. Ces défauts peuvent être induits par les implantations ou les irradiations dans la structure cristalline d' UO_2 . Les deux gaz sont réputés peu solubles dans le matériau [4;5]. Sous l'effet de la température ils peuvent diffuser ce qui va par conséquent engendrer leur précipitation sous forme de bulles de gaz. Les études de relâchement des deux gaz révèlent que la désorption a lieu à des hautes températures suivant deux régimes : le premier est caractérisé par un relâchement rapide nommé « bouffée » ensuite suivi par un régime plus lent. La plupart de ces études sont unanimes sur le rôle prépondérant que jouent les défauts lacunaires dans le comportement de chaque gaz depuis son insertion jusqu'à son relâchement en dehors du matériau.

L'étude des défauts lacunaires générés par l'implantation de krypton et d'iode dans le dioxyde d'uranium polycristallin et leurs stades de recuits sera l'objectif principal de ce chapitre. Pour sonder ces défauts des implantations d'ions lourds ont été réalisées à des énergies de l'ordre de quelques MeV et à différentes fluences. Les défauts induits par ces ions dans les disques UO_2 ont été caractérisés par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) grâce à un accélérateur de positons lents couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler (DB-SPB). En outre, les échantillons ont été recuits sous atmosphère contrôlée (Ar/H_2) et caractérisés à nouveau pour étudier l'évolution des défauts lacunaires en fonction de la température. Les principaux résultats obtenus et leur interprétation sont récapitulés dans la suite de ce chapitre. Ces résultats apportent des informations concernant les défauts induits par des ions d'iode et de krypton dans le dioxyde d'uranium et des éléments de compréhension sur les mécanismes de précipitation de ces gaz.

III.2. Démarches et conditions expérimentales

III.2.1. Techniques de préparation des échantillons

Un lot de 9 échantillons de dioxyde d'uranium (0,2 at.% ^{235}U) a été préparé au laboratoire LLCC/ CEA Cadarache. Ces échantillons sont sous forme de disques, découpés à partir de deux pastilles frittées d' UO_2 différentes. Les pastilles de diamètre 8 mm et de longueur 13 mm sont découpées à l'aide d'une scie à fil. Les disques obtenus, de densité de $10,76 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$, sont ensuite collés à la cire sur des plots afin de subir les différentes étapes de polissage. Le polissage est tout d'abord réalisé avec des disques en carbure de silicium de différentes tailles de grains (22 μm et 15 μm) puis avec une solution diamant (1

μm) répartie sur un drap de polissage. Après chaque étape de polissage, les échantillons collés sur leur support sont nettoyés à l'eau distillée dans le bac à ultra-sons pendant plusieurs minutes. A la fin du polissage, les échantillons sont décollés du support puis nettoyés à l'acétone dans le bac à ultra-sons. Ainsi les disques obtenus possèdent une face polie 'miroir'. L'épaisseur finale des échantillons est d'environ $500\ \mu\text{m}$ pour ceux destinés aux implantations krypton et $300\ \mu\text{m}$ pour les implantations iode, contrôlée à l'aide d'un comparateur. Ces disques sont ensuite recuits à 1700°C pendant 24 h sous atmosphère réductrice d'Ar-5% H_2 afin d'éliminer les défauts de polissage. Cette atmosphère a été choisie pour préserver la stoechiométrie des échantillons.

III.2.1.a. Etat de surface observé par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Les analyses par MEB ont été réalisées au laboratoire IRAMAT sur les échantillons frittés du lot AA, polis et recuits à 1700°C pendant 24 h sous Ar/ H_2 . Ces caractérisations permettront d'avoir une estimation de la taille des grains et puis de vérifier la qualité de la surface des disques après polissage et recuit.

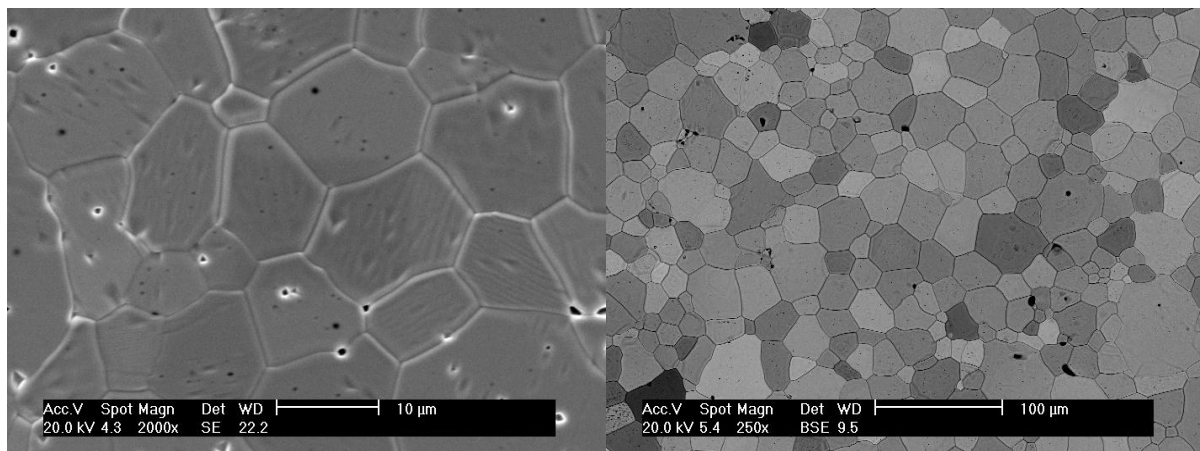


Figure III.1 : Surface d'un disque massif polycristallin à la fin des différentes étapes de préparation (découpe, polissage, recuit). La taille moyenne des grains est d'environ $18\ \mu\text{m}$.

Les clichés MEB illustrés sur la **Figure III.1** laissent apparaître une microstructure bien définie. La distribution en taille des grains est relativement large, avec des grains de taille supérieure à $40\ \mu\text{m}$ ainsi qu'une large fraction de grains de taille inférieure à $20\ \mu\text{m}$. La taille moyenne des grains est d'environ $18\ \mu\text{m}$. Ces images montrent également la présence d'une porosité aux joints de grains ou dans les grains des échantillons étudiés dont la taille est de l'ordre du μm .

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

III.2.1.b. Caractérisation des échantillons vierges par PAS

La qualité, dans le premier micron sous la surface, de quelques échantillons polis et recuits dans des conditions citées dans le paragraphe précédent, a été vérifiée par la spectroscopie d'annihilation de positons. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur deux disques polycristallins et un échantillon monocristallin recuits à 1700°C pendant 24 h sous Ar/H₂. Les résultats des mesures sont normalisés par rapport aux résultats de la référence Ga16. Ce dernier est un disque vierge recuit à 1700°C durant 24 heures sous Ar/H₂ avec des caractéristiques d'annihilations $S = 0,3713$ et $W = 0,07856$ [6] qui ont été identifiées dans une étude précédente comme relative au réseau d'UO₂. Pour nos mesures, nous utilisons l'échantillon vierge B23 comme étalon. Cet échantillon est monté systématiquement avec les autres disques sur le même porte-échantillon et est caractérisé dans chaque série de mesures. Cela nous permet de vérifier la stabilité du système de mesure et de normaliser les mesures afin de comparer entre eux les résultats de différentes séries.

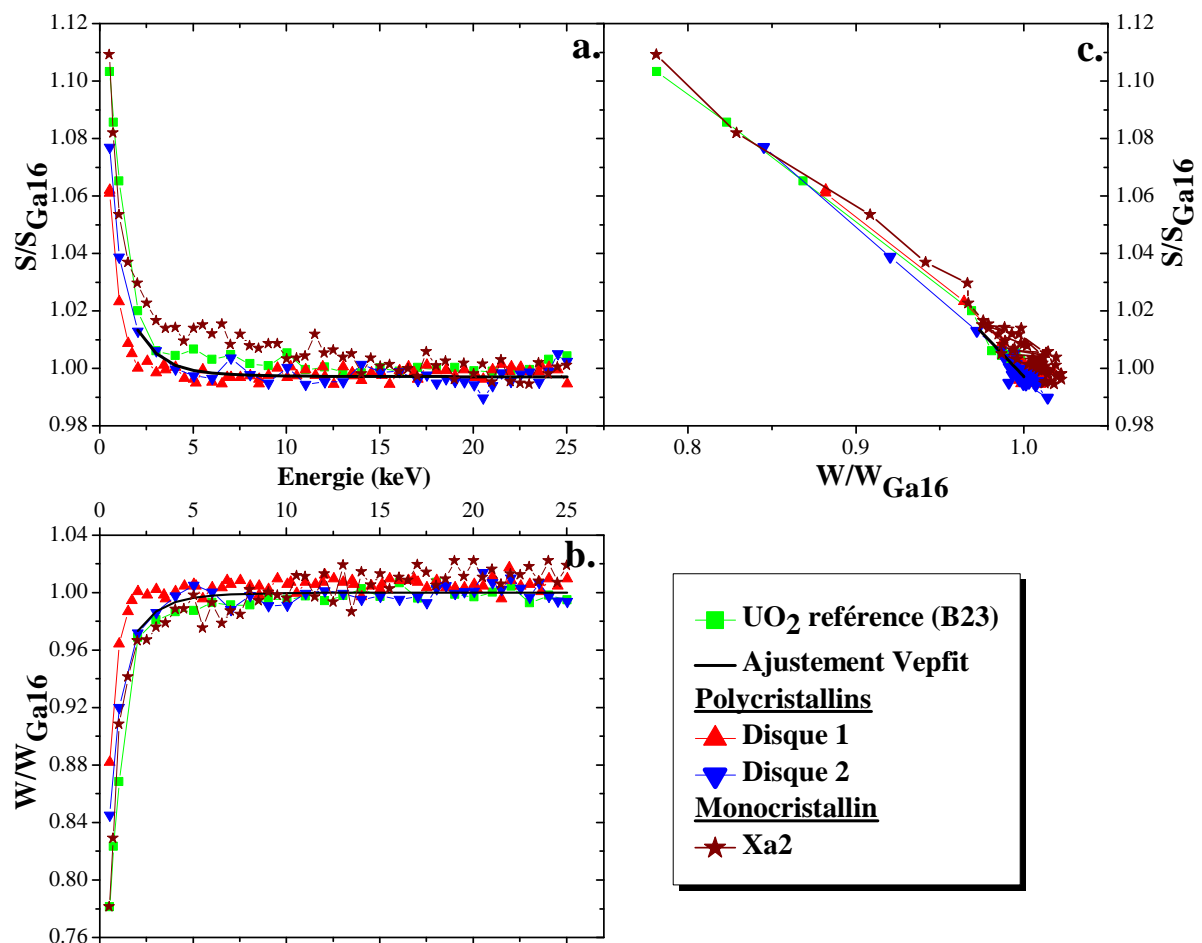


Figure III.2 : Evolution des fractions d'annihilation de faible moment S (a) et de fort moment W (b) normalisées par rapport à la référence Ga16 en fonction de l'énergie des positons pour les échantillons UO₂ polis recuits à 1700°C/24h sous atmosphère humidifiée Ar/H₂. (c) Variation de S en fonction de W.

III.2.1.b.i. Evolution de S(E) et W(E)

Sur la **Figure III.2**, les variations de la fraction d'annihilation de faible moment S (E) et de fort moment W (E), de deux disques polycristallins et d'un échantillon monocristallin, sont représentées en fonction de l'énergie des positons. L'évolution de S en fonction de W (S(W)) a été également tracée sur la **Figure III.2.c**. Les caractéristiques d'annihilation de positons des trois échantillons ont été comparées à celles de la référence B23.

Les deux graphiques représentant l'évolution des paramètres S et W en fonction de l'énergie incidente des positons peuvent être séparés en deux domaines d'énergie :

- ✚ Le premier représente l'annihilation en proche surface qui intervient pour des énergies de positons comprises entre 0,5 keV et 3 keV. Il est caractérisé pour les quatre échantillons par une décroissance abrupte de S et une augmentation rapide de W.
- ✚ Entre 3 keV et 25 keV, les profils de S (E) et W (E) de l'ensemble des échantillons atteignent des valeurs plateaux correspondant à l'annihilation de positons en volume.

III.2.1.b.ii. Evolution de S en fonction de W

Les courbes de S (W) définissent un seul segment de droite avec une pente égale à $R=0,58$. Sur le segment S diminue et W augmente depuis la surface jusqu'à l'énergie de 3 keV. Au-delà de cette énergie les valeurs de S (W) forment un agglomérat de points. Cela suggère que deux types d'états d'annihilation sont détectés, les états de surface et ceux du volume. Le graphe de S en fonction de W montre également une évolution quasi-similaire pour les quatre échantillons.

III.2.1.b.iii. Analyse Vepfit

Les résultats expérimentaux des mesures positons sur les quatre échantillons ont été ajustés à l'aide du programme Vepfit (cf. **section II.2.4.b**). L'échantillon peut être modélisé par une seule couche homogène. Le programme a permis d'évaluer la longueur de diffusion effective L^+ des positons et les fractions d'annihilations S et W de la couche. Les résultats de cette modélisation sont regroupés dans le **Tableau III.1** et reportés sur la **Figure III.2**.

Disques UO ₂	S/S _{Gal6}	W/W _{Gal6}	L ⁺ (nm)
B23	1,007	0,984	12,43±1,2
Echantillon 1	0,998	1,005	10,24±2,0
Echantillon 2	1,001	0,991	7,7±0,9
Xa2 mono	1,0078	0,99777	14,52±0,5

Tableau III.1 : Résultats d'ajustement des courbes expérimentales par Vepfit dans les disques polycristallins et l'échantillon monocristallin polis et recuits à 1700°C durant 24 h sous Ar/H₂.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

III.2.1.b.iv. Conclusion sur la qualité des échantillons vierges

Pour les disques UO_2 polycristallins polis et recuits à 1700°C durant 24 h sous Ar/H_2 caractérisés, la microscopie électronique à balayage montre une microstructure bien définie avec des grains relativement gros de taille moyenne $\approx 18 \mu\text{m}$. La présence d'une porosité dans certains endroits des échantillons n'affecte pas les mesures positons. La comparaison des caractéristiques d'annihilation des échantillons 1 et 2 avec celles de la référence B23 et l'échantillon monocristallin montre une évolution quasi-similaire. Les ajustements des résultats expérimentaux à l'aide du programme Vepfit, pour l'ensemble des UO_2 , donnent quasiment les mêmes caractéristiques des positons (S , W , L^+) dans le volume. Cela indique que tous les échantillons ont la même qualité après traitement thermique. La longueur de diffusion effective des positons dans ces échantillons est très faible de l'ordre de 10 nm. Or cette valeur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres dans d'autres matériaux sans défauts lacunaires [7]. Le temps de vie des positons a été mesuré dans des disques préparés avec les mêmes conditions que les nôtres et une seule composante a pu être extraite à 170 ps très proche de la valeur calculée par G. Jomard et al. [8] pour le réseau UO_2 . L'étude sur l'évolution de la qualité des échantillons en fonction de la température de recuit, réalisée par H. Labrim [9], a permis de montrer que la longueur de diffusion effective est de l'ordre de 10 nm et reste quasi invariable quelque soit la température de recuit [25- 1700°C]. L'auteur a supposé le piégeage des positons dans des défauts chargés négativement, plus probablement des ions négatifs car l' UO_2 légèrement sur-stœchiométrique est un semi-conducteur de type P (voir [section I.2.1.b](#)). Les valeurs moyennes ($S_b = 0,3713 \pm 0,0005$, $W_b = 0,07856 \pm 0,0001$), déterminées pour les 4 échantillons, sont équivalentes à celles attribuées aux caractéristiques de l'annihilation dans le réseau. Par la suite ces valeurs seront notées (S_L , W_L) (pour Lattice=réseau).

III.2.2. Conditions d'implantation des ions iode et krypton

Les conditions d'implantation relatives aux deux types d'ions dans les disques UO_2 sont décrites ci-après.

Deux échantillons ont été implantés à l'aide d'un faisceau d'ions iode de 8 MeV délivré par l'accélérateur ARAMIS du CSNSM (Orsay). C'est un accélérateur de type Tandem, de tension nominale de 2 MV. Il possède deux types de sources d'ions associées aux deux modes de fonctionnement de l'appareil. Le mode Tandem avec une source d'ions négatifs et le mode Van de Graaff où le faisceau est produit dans le terminal de l'accélérateur par une source d'ions positifs. Les implantations ont été réalisées en focalisant un faisceau (dans notre cas $^{41}\text{T}^+$) de taille de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ sur l'échantillon et en le balayant sur toute sa surface pour assurer l'homogénéité de la fluence. Le courant moyen d'implantation est estimé à 2,6 μA avec un flux de $1,2 \times 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Deux fluences ont été introduites dans les échantillons $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ et $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Les implantations des ions krypton à deux énergies différentes ont été réalisées sur l'accélérateur de l'InESS de Strasbourg. Cet accélérateur est du type Van de Graaff simple

Démarches et conditions expérimentales

étage et est équipé d'une source de type HF permettant de produire des ions positifs par ionisation d'un gaz. Il permet de réaliser des irradiations aux ions mais également des caractérisations par faisceau d'ions. L'accélérateur fournit des ions positifs (Kr^+) par ionisation du gaz. La surface implantée est ajustée grâce à un balayage électrostatique en horizontal et en vertical. Trois fluences différentes ont été implantées dans les échantillons $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ avec deux énergies différentes 3,5 MeV et 4 MeV.

Il faut noter que les implantations faites soit à ARAMIS, soit à l'InESS, ont été réalisées en utilisant un porte-échantillon refroidi à l'aide d'une circulation d'eau froide. En effet, une implantation haute énergie durant une longue période peut entraîner un échauffement de l'échantillon non négligeable et ainsi avoir des effets sur les défauts et sur l'évolution de sa microstructure. La mise en place d'un refroidissement permet de limiter l'échauffement apporté par le faisceau d'implantation, la température de l'échantillon n'excédant alors pas les 100°C . Les différentes conditions d'implantation ainsi que les températures de recuits thermiques sont regroupés dans le **Tableau III.2**. Dans ce dernier sont aussi rapportées les conditions d'implantations avec des ions hélium 1 MeV étudiées dans la thèse de H. Labrim. Les résultats obtenus par implantations d'ions lourds seront comparés à ceux issus des implantations d'hélium.

Nom Disque	Nature Particule	Energie (keV)	Fluence (at.cm^{-2})	T de recuit ($^\circ\text{C}$)	Rp (μm)	ΔRp (μm)	dpa max	Cmax (%at.)
AA2	I	8000	1×10^{13}	200-1500 (1h)	1,51	0,44	0,031	0,0001
AA5	I	8000	5×10^{15}	200-1500 (1h)	1,51	0,44	15,6	0,064
Ech 1	Kr	3500	3×10^{16}	RT	0,95	0,34	68	0,52
Ech 2	Kr	3500	3×10^{16}	1000-12h	0,95	0,34	68	0,52
Ech 3	Kr	3500	3×10^{16}	1400-4h	0,95	0,34	68	0,52
Ech 5	Kr	4000	1×10^{16}	1500-2h	1,1	0,35	22	0,16
Ech 6	Kr	4000	1×10^{16}	1500-12h	1,1	0,35	22	0,16
Ech 7	Kr	4000	5×10^{15}	1400-2h	1,1	0,35	11	0,082
Ech 8	Kr	4000	5×10^{15}	1500-2h	1,1	0,35	11	0,082
He à saturation	He	1000	1×10^{17}	Non-recuit	1,85	0,25	3,1	2,9

Tableau III.2 : Récapitulatif des conditions d'implantations iode et krypton dans les échantillons UO_2 polycristallins. Caractéristiques (Rp, ΔRp , Concentration au maximum Cmax) des profils d'ions et la dose d'endommagement induite (dpa) calculées par SRIM.

Une première approche très simple pour comparer les différentes implantations consiste à simuler, à l'aide du logiciel SRIM-2008 [10], le comportement des ions krypton et iode dans le dioxyde d'uranium. Ces simulations ont permis de calculer le profil en profondeur des deux ions et aussi la distribution en profondeur des déplacements d'atomes induits lors des implantations. Pour réaliser ces calculs, nous avons choisi une densité du

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

matériau de $10,76 \text{ g.cm}^{-3}$ et les énergies seuil de déplacement pour les atomes d'uranium de 40 eV et pour ceux d'oxygène de 20 eV (voir [section I.2.2.c.i](#)). La [Figure III.3.a](#) représente le profil en profondeur de l'iode implanté dans UO_2 pour une énergie incidente de 8 MeV à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Sur la même courbe est représenté également le profil des déplacements d'atome induits par cette implantation. Sur la [Figure III.3.b](#) ont été tracés les résultats de simulations réalisées dans le cas des ions krypton de 3,5 MeV pour une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$. Sur les deux courbes nous avons tracé également le profil d'implantation des positons d'énergie de 25 keV.

Les deux profils en profondeur de l'iode et du krypton montrent des distributions quasi-gaussiennes avec des concentrations atomiques maximales de 0,064 %at. à 1,56 μm de profondeur pour le premier et 0,52 %at. à 1,04 μm pour le deuxième, soit environ 10 fois plus de Kr que de I. Le parcours projeté (R_p) pour l'implantation iode (voir [Tableau III.2](#)) est à 1,51 μm et la totalité des ions est implantée sur une épaisseur de 2,8 μm . En revanche, le R_p pour le krypton est plus proche de la surface 0,95 μm et les ions sont implantés seulement sur une couche de 2 μm d'épaisseur. L'endommagement induit par les implantations iode atteint un maximum de 12,5 dpa à 0,8 μm , une valeur 5,5 fois moins importante que l'endommagement généré par les implantations krypton (68 dpa) à la même profondeur. Nous précisons que l'endommagement maximal induit par les ions iode est de 15,6 dpa à 1,3 μm de profondeur. Grâce aux calculs du profil d'implantation des positons dans l' UO_2 (voir [section II.2.2.b](#)), nous avons estimé l'épaisseur du matériau sondée par la spectroscopie d'annihilation de positons.

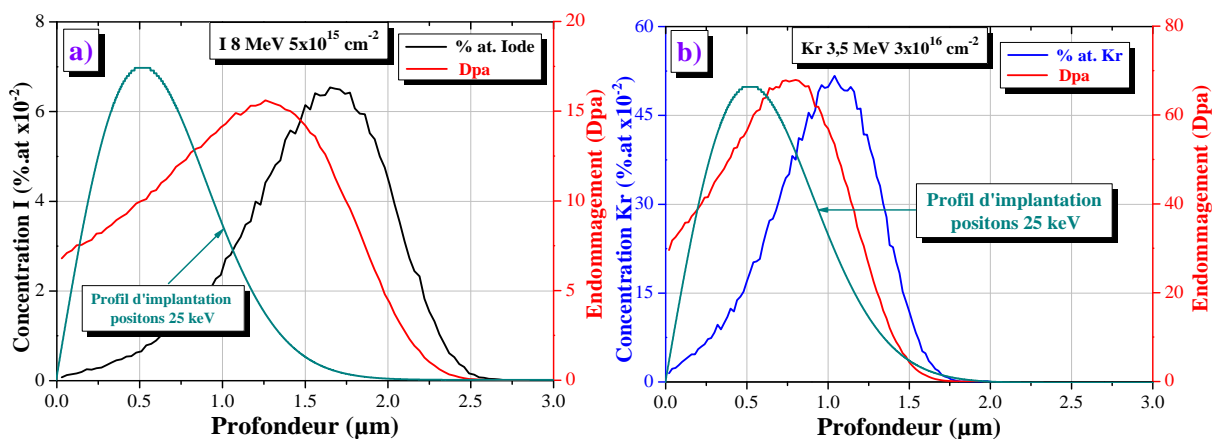


Figure III.3 : Profils d'implantation et d'endommagements (dpa) dans le dioxyde d'uranium simulés à l'aide du logiciel SRIM pour les ions : a) iode d'énergie 8 MeV à la fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. b) krypton d'énergie 3,5 MeV à la fluence $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$.

Sur la [Figure III.4](#), la largeur de la couche UO_2 sondée par PAS (en l'absence de diffusion du positon) a été tracée en fonction de l'énergie d'implantation des positons. L'épaisseur de l'échantillon UO_2 analysée est estimée à 1,5 μm pour une énergie des positons de 25 keV. Ainsi, 90 % des positons implantés avec une énergie de 25 keV sont stoppés dans la zone comprise entre 0,2 μm et 1,25 μm dans l' UO_2 . D'après les résultats des simulations SRIM, sur cette épaisseur nous sondons toute la zone endommagée par les ions krypton, trois

quart de celle induite par les ions d'iode. Il est à noter que la concentration des ions stoppés dans cette zone varie de $0,24 \times 10^{-2}$ %at. à 4×10^{-2} %at. pour l'iode et atteint des valeurs dix fois plus importantes pour le krypton. Il faut souligner également que les calculs SRIM ne tiennent pas compte des effets de la température, de la précipitation des espèces et de la recombinaison entre lacunes et auto-interstitiels au cours de l'implantation et de l'irradiation.

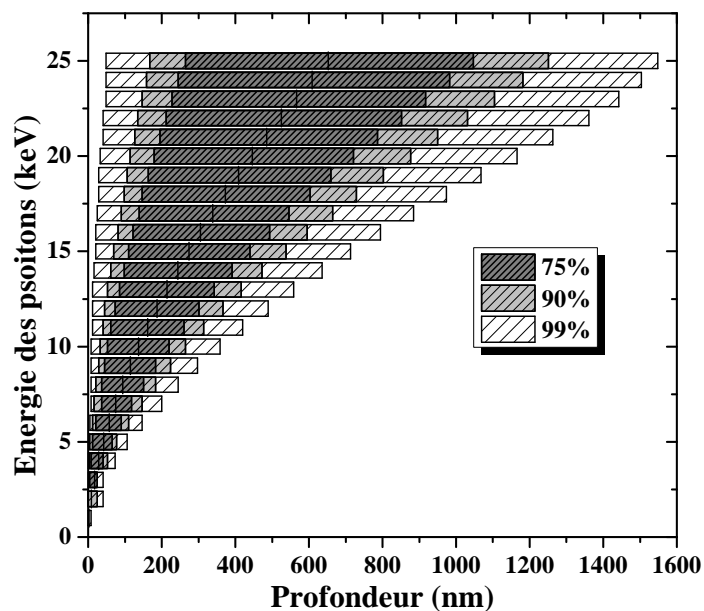


Figure III.4 : Largeur du profil d'implantation en profondeur des positons dans le dioxyde d'uranium en fonction de l'énergie d'implantation pour 3 fractions 75, 90 et 99 %.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la dose d'endommagement (dpa) induite dans le dioxyde d'uranium dépend à la fois de la nature de la particule incidente, de son énergie ainsi que de la fluence implantée. Toutefois, même si les implantations aux ions lourds ou aux ions légers génèrent un nombre de dpa identique dans le matériau, la nature des défauts peut être différente. A une énergie donnée, un ion lourd transmettra, aux PKA (Primary Knock on Atoms, premiers atomes choqués), une énergie plus importante qu'un ion léger. Les premiers atomes choqués, avec une énergie au moins deux fois supérieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes de la cible, à leur tour induiront un autre déplacement dans la matrice, générant ainsi des cascades qui selon leur densité pourront conduire à des défauts de nature différente. Ainsi l'énergie des PKA joue un rôle important sur la nature de défauts induits par différents ions.

Dans ce paragraphe, nous estimons la distribution en énergie des PKA uranium (U) créés lors des implantations ainsi que le nombre de déplacements produits par des primaires U d'énergie inférieure à une énergie donnée. Les calculs des spectres des premiers atomes U choqués $P(E,T)$ en fonction de l'énergie des ions incidents (E) et de l'énergie des PKA générés (T) ont été réalisés à l'aide du logiciel SRIM, en utilisant l'option de simulation "full damage cascade" et les résultats donnés par le logiciel sont regroupés dans le fichier "collision details".

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

Nous pouvons ainsi comparer différentes conditions d'implantation du point de vue de la création de défauts en définissant une grandeur physique qui est l'énergie médiane notée $P_{1/2}$ des PKA. La moitié des PKA ont une énergie inférieure à $P_{1/2}$ et l'autre moitié ont une énergie supérieure. Nous définissons également P_{99} qui correspond à l'énergie pour laquelle 99 % des PKA ont une énergie inférieure et seulement 1 % une énergie supérieure. Le spectre $P(E,T)$ peut également être représenté en fonction du nombre d'atomes déplacés par cascade. Ce dernier représente le nombre N d'atomes U déplacés par un primaire d'énergie T , déterminé par la formule de Kinchin et Pease modifiée [11] :

$$N = \frac{0,8E}{2E_d} \quad (\text{III.1})$$

Les résultats des calculs de la distribution $P(E,T)$ des PKA sont représentés sur la **Figure III.5**. Les valeurs de $P_{1/2}$ pour chaque ion sont regroupées dans le **Tableau III.3**. Différentes conditions d'expériences sont comparées, correspondant à des implantations avec des ions lourds et légers, qui seront discutées dans la suite de ce chapitre.

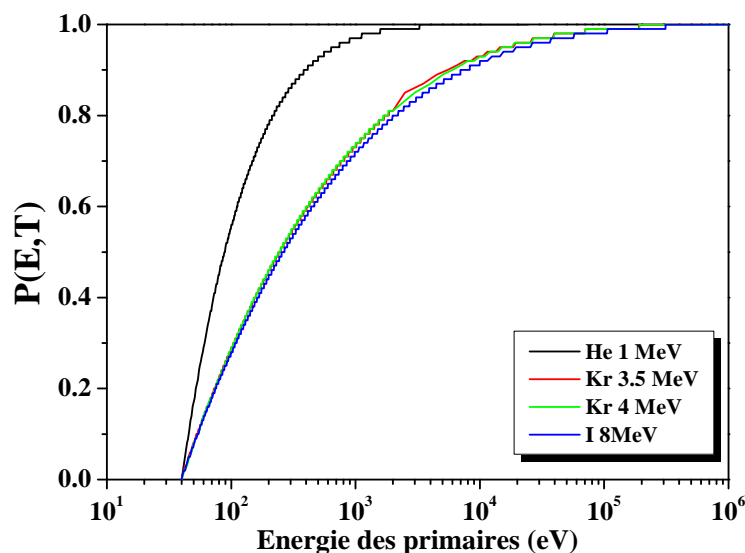


Figure III.5 : Les spectres $P(E,T)$ des premiers atomes choqués du réseau uranium en fonction de l'énergie des PKA, calculés pour les trois ions (He, I, Kr) à l'aide du logiciel SRIM.

La **Figure III.5** montre très clairement que les spectres de primaires d'uranium créés par les ions krypton et iode sont très proches et diffèrent très nettement du spectre de primaires créé par l'hélium de 1 MeV. L'énergie transmise au PKA par les ions lourds est effectivement trois fois supérieure à celle obtenue pour les ions hélium (voir le **Tableau III.3**). Pour un ion iode avec une énergie de 8 MeV, la moitié des primaires reçoivent une énergie supérieure à 266 eV et 99 % des primaires sont créés avec une énergie cinétique inférieure à 311,5 keV. Cette représentation montre également que pour l'hélium de 1 MeV, la répartition en énergie des primaires est très étroite telle que 80 % des PKA ont une énergie comprise entre 40 eV et 215 eV et enfin P_{99} est de 3,3 keV.

Conditions	He	Kr	Kr	I
E (MeV)	1	3,5	4	8
$P_{1/2}$ (eV)	89	240	248	266
P_{99} (keV)	3,3	190,5	193	311,5

Tableau III.3 : La valeur de l'énergie pour laquelle la moitié des PKA d'uranium ont été créés avec une énergie inférieure. 99 % des PKA ont une énergie inférieure à P_{99} .

Pour que le primaire crée une cascade de déplacements, c'est à dire déplace plus de deux atomes, il faut que son énergie T soit 5 fois supérieure à l'énergie de déplacement des atomes de la cible (d'après le modèle de Kinchin pease modifié) [12], soit 200 eV pour le cas de l'uranium (U). En dessous de cette énergie, le primaire U ne pourra créer qu'une paire de Frenkel. Les calculs du nombre d'atomes déplacés (voir la [Figure III.6](#)) par les PKA montrent que 80 % des PKA créés par des ions hélium d'énergie de 1 MeV n'induisent qu'une paire de Frenkel sur le réseau uranium, contre 46 % pour les ions krypton et 48 % pour l'iode. De plus, 20 % des PKA créés par l'hélium participeront à la formation des cascades contenant moins de 10 atomes d'uranium. Pour le même pourcentage de PKA i.e. 20 %, le nombre d'atomes d'uranium déplacés par un ion lourd (Iode ou Krypton) varie entre 10 et 1000 atomes. D'après les résultats de ces calculs, il est possible de conclure que les positons pourront sonder une concentration plus importante de défauts simples dans le cas de l'hélium et la présence de défauts plus complexes dans le cas de krypton et d'iode.

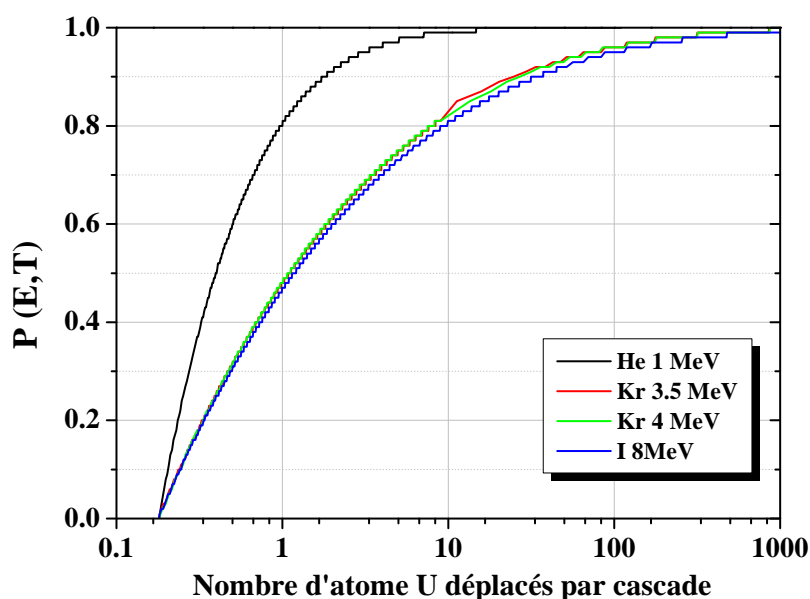


Figure III.6 : Les spectres $P(E, T)$ des premiers atomes choqués du réseau uranium en fonction du nombre d'atomes déplacés par cascade, calculés pour les trois ions (He, I, Kr) à l'aide du logiciel SRIM.

III.3. Défauts induits par implantations aux ions lourds

Les positons sont très sensibles à la nature et à la concentration de défauts lacunaires présents dans la matière. Dans le cas des ions légers, par exemple l'hélium avec une énergie de 1 MeV, il a déjà été démontré par Labrim et al. [6;10] que les caractéristiques d'annihilation des positons de faible moment S et de fort moment W évoluent après implantation d'hélium dans le dioxyde d'uranium. En effet, les fractions d'annihilation $S(E)$ et $W(E)$ respectivement augmentent et diminuent en augmentant la fluence des particules implantées, et atteignent un stade limite défini comme un point de «saturation». Cette variation est liée à la concentration de défauts induits (lacunes, bilacunes, défauts de Schottky...etc) par les particules incidentes et le signal des positons (S,W) atteint la saturation quand effectivement tous les positons envoyés dans le matériau sont piégés dans les défauts lacunaires avant de s'annihiler. En traçant le paramètre S en fonction de W , les auteurs ont constaté que les points $S(W)$ décrivent un segment de droite, appelé D_e , caractéristique de l'annihilation de positons dans un ou plusieurs défauts. D'après les auteurs ces défauts correspondaient soit à la monolacune d'uranium, soit à des complexes lacunaires impliquant V_U à savoir la bilacune V_U-V_O ou le défaut de Schottky $V_O-V_U-V_O$, soit à une combinaison de ces défauts.

D'autres mesures PAS ont été effectuées par les mêmes auteurs sur des disques UO_2 irradiés avec des électrons d'énergie de 2,5 MeV et des particules α d'énergie de 45 MeV, et les résultats confirment le piégeage des positons dans le même type de défauts. Pour identifier la nature de ces défauts, l'ensemble des disques irradiés α 45 MeV et électron 2,5 MeV a été analysé par Spectroscopie de temps de vie des positons (pour plus de détails sur cette technique voir [Annexe A2](#)). La décomposition des spectres donne, pour toutes les implantations, une composante de temps de vie courte de 169 ps, qui est proche du temps de vie des positons dans le réseau UO_2 , et une deuxième composante de temps de vie plus longue de 307 ± 3 ps qui est la signature de l'annihilation des positons dans un défaut lacunaire. A ce jour, les expérimentations n'ont pas permis de mettre en évidence la nature exacte de ce défaut induit par les différentes particules implantées dans le dioxyde d'uranium. En revanche, les calculs ab initio peuvent nous aider à répondre à cette question. Les calculs en DFT réalisés par Dorado et al. [2] montrent que les défauts de Schottky conduisent à des configurations énergétiques plus faibles que dans le cas des défauts isolés. Les calculs de dynamique moléculaire effectués par G. Martin et al. [13] dans l' UO_2 ont également montré que les amas de défauts tels que les défauts de Schottky peuvent subsister après des recombinaisons de cascades de déplacements créées par les PKA d'uranium d'énergie allant de 1 keV à 80 keV. Récemment, les calculs ab initio de temps de vie de positons dans un défaut de Schottky réalisés par G. Jomard et al. [8] donnent des résultats comparables à ceux mesurés par Labrim et al à savoir un temps de vie des positons de 310 ps.

Grâce à toutes ces études, nous avons assez d'informations pour dire que la droite D_e est une caractéristique d'annihilation de positons dans un défaut de Schottky. Il est important de signaler que la lacune d'oxygène n'a pas été détectée en utilisant la PAS car elle est attendue comme chargée positivement d'après les calculs de DFT pour UO_2 proche de la

Défauts induits par implantations aux ions lourds

stœchiométrie [14]. Le point de saturation, défini par l'annihilation de 100 % des positions dans les défauts de Schottky avec un $S_S = 1,07109$ et un $W_S = 0,87846$, atteint pour une implantation d'hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de 10^{17} at.cm⁻², et la droite D_e caractéristique d'annihilation de positons dans le défaut de Schottky sont des références importantes. Elles seront utilisées dans la suite de ce chapitre pour comparer les résultats obtenus dans le cadre des implantations aux ions lourds.

III.3.1. Analyses des disques tels que implantés

Dans un premier temps, nous avons étudié les défauts induits par les implantations aux ions lourds dans des UO₂ tels que implantés. L'identification des caractéristiques d'annihilation par PAS s'est faite à l'aide de faisceaux de positons lents du CEMHTI/CNRS d'Orléans, ce qui nous a permis d'étudier plus spécifiquement les dégâts dus à l'implantation entre la surface et la zone des cascades en fonction de la fluence et de la nature de l'ion. Nous avons comparé les mesures positons dans deux échantillons implantés iode à 8 MeV à deux fluences différentes 1×10^{13} at.cm⁻² et 5×10^{15} at.cm⁻², un échantillon implanté krypton à 3,5 MeV à une fluence de 3×10^{16} at.cm⁻² et l'échantillon implanté en hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} at.cm⁻². Les mesures des fractions d'annihilation des positons de faible moment S et de fort moment W en fonction de l'énergie des positons fixée entre 0,5 keV et 25 keV des échantillons sont représentées sur la **Figure III.7**. Tous les résultats, obtenus sur les quatre échantillons, sont normalisés par rapport aux résultats de la référence Ga16. L'évolution du paramètre S en fonction de W est tracée sur la **Figure III.8** pour tous les échantillons. Il faut noter que toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

III.3.1.a. Evolution de S (E) et W (E)

III.3.1.a.i. Irradiations iode

La **Figure III.7** montre dans le cas de l'iode, qu'après implantation des disques UO₂, quelque soit la fluence des ions incidents et l'énergie des positons, les valeurs de S/S_{Ga16} (resp W/W_{Ga16}) obtenues sont supérieures (resp inférieures) par rapport à celles enregistrées sur l'étalon B23. A partir d'une énergie des positons de 5 keV, S/S_{Ga16} (E) et W/W_{Ga16} (E) atteignent des valeurs plateaux, dont les moyennes sont $S = 1,0624 \pm 0,001$, $W = 0,8926 \pm 0,009$ pour la basse fluence et $S = 1,0679 \pm 0,002$, $W = 0,8839 \pm 0,006$ pour la haute fluence. De plus, le niveau des courbes S (E) et W(E) respectivement augmente et diminue en fonction de la fluence d'implantation. Les caractéristiques d'annihilation de l'échantillon implanté à 5×10^{15} at.cm⁻² évoluent presque de la même manière que celles de l'échantillon implanté He à 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} at.cm⁻².

III.3.1.a.ii. Irradiation krypton

Pour l'échantillon implanté krypton, l'évolution des deux spectres S/S_{Ga16} (E) et W/W_{Ga16} (E) peut être séparée en deux régimes. Le premier régime intervient pour des énergies comprises entre 0,5 keV et 2,5 keV, il est caractérisé par une diminution brusque de S/S_{Ga16} (E) et une augmentation rapide de W/W_{Ga16} (E). Le deuxième régime apparaît pour les

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

positons dont l'énergie varie entre 2,5 keV et 25 keV. Il est caractérisé par une diminution plus lente de S et une augmentation de W en fonction de l'énergie des positons et donc de la profondeur analysée, pour atteindre des valeurs $S = 1,081 \pm 0,003$ et $W = 0,8620 \pm 0,007$ pour une énergie de 25 keV. Notons que pour cet échantillon, les profils S (E) et W (E) sont largement supérieurs en S et inférieurs en W par rapport aux résultats obtenus pour l'échantillon implanté ${}^3\text{He}$ 1 MeV à 1×10^{17} at.cm⁻² et les deux échantillons irradiés iode quelque soit l'énergie des positons. Ceci laisse penser que pour cet échantillon implanté krypton le seuil de piégeage dans les défauts de Schottky a été dépassé.

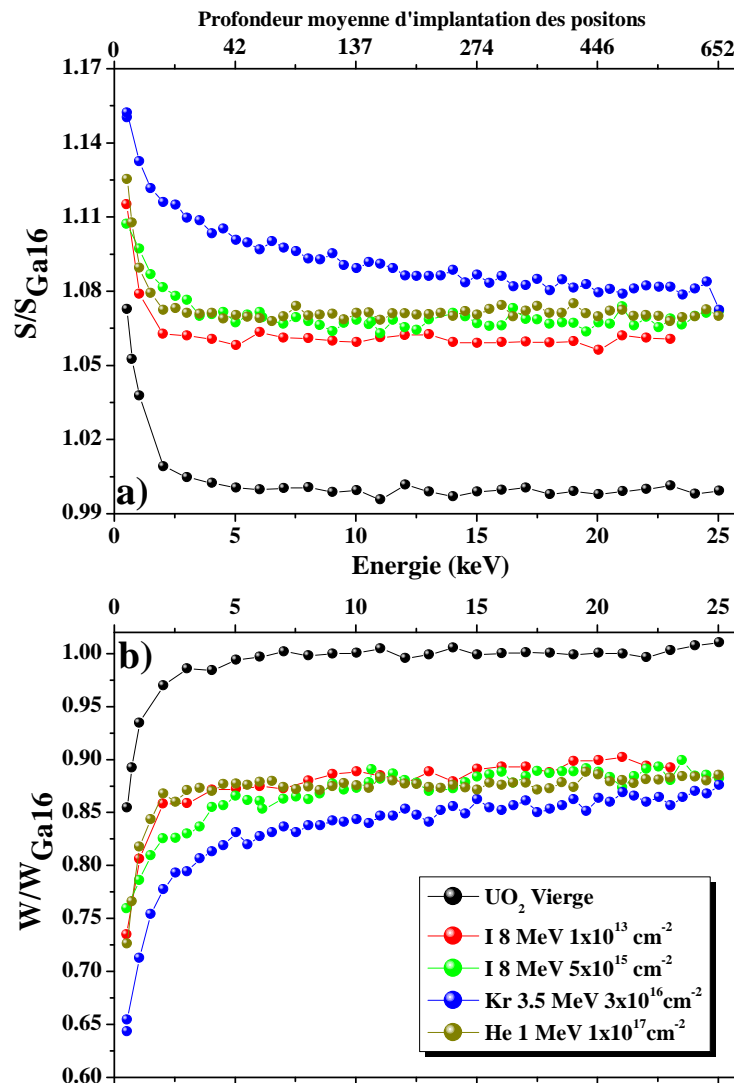


Figure III.7 : Caractéristiques d'annihilation de positons dans des disques UO₂ vierge recuits à 1700°C/24h sous Ar/H₂ et tels que implantés : I 8 MeV à 1×10^{13} at.cm⁻² et à 5×10^{15} at.cm⁻², Kr 3,5 MeV 3×10^{16} at.cm⁻² et ${}^3\text{He}$ 1 MeV 1×10^{17} at.cm⁻². a) S en fonction de l'énergie des positons. b) W en fonction de l'énergie des positons. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e⁺/e⁻ de faible (resp. fort) moment cinétique.

III.3.1.b. Evolution de S en fonction de W

La **Figure III.8** montre que les points (S,W) représentant les valeurs plateaux des mesures positons sur les disques implantés iode, correspondant à des énergies de 5 keV à 25 keV, sont alignés sur la droite D_{e^-} , qui passe par l'état initial des échantillons (S_L, W_L) . La plupart de ces points restent au-dessous de la saturation du piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

Dans le cas de l'implantation krypton, sur la même figure la courbe S (W) évolue suivant deux segments de droite : un premier segment, noté D_1 , caractéristique des points mesurés entre 0.5 keV et 2 keV et un deuxième, qu'on nommera dans la suite de ce chapitre D , qui est un prolongement de la droite D_{e^-} , caractéristique des points mesurés entre 2 keV et 25 keV. Pour ce deuxième régime, les points (S,W) se dirigent vers le point de saturation de piégeage de positons dans les défauts de Schottky sans l'atteindre, et ils forment ainsi un amas de point juste au-dessus de celui-ci pour les positons ayant une énergie supérieure à 20keV.

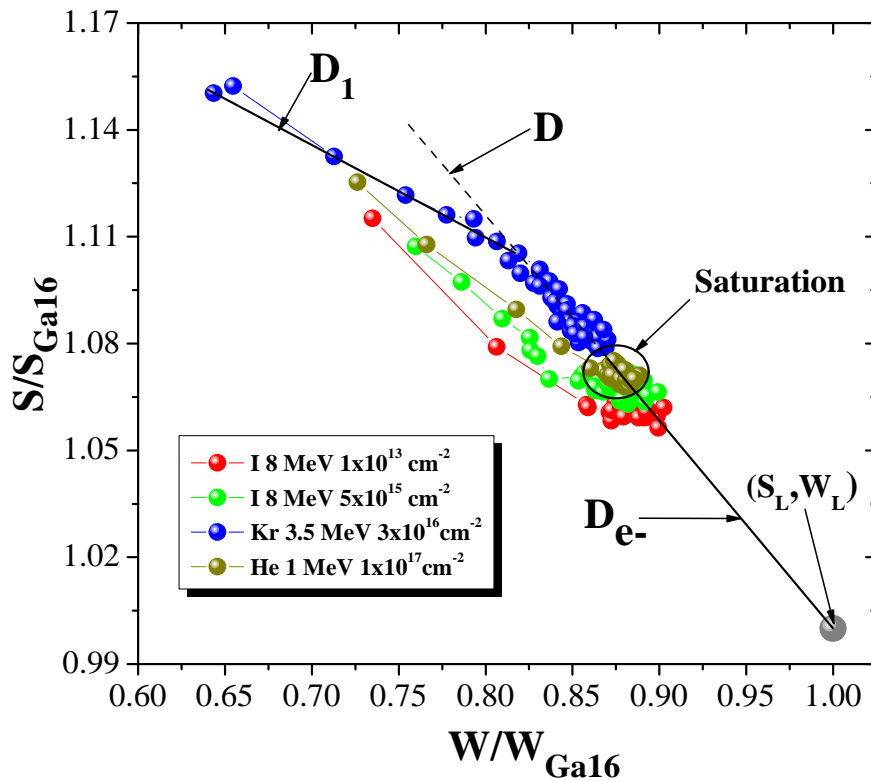


Figure III.8 : Evolution des caractéristiques S (W) d'annihilation des disques UO_2 vierge recuit à $1700^\circ C/24h$ sous Ar/H_2 tels que implantés : iode 8 MeV à 1×10^{13} at.cm⁻² et à 5×10^{15} at.cm⁻², Krypton 3,5 MeV 3×10^{16} at.cm⁻² et 3He 1 MeV 1×10^{17} at.cm⁻². L'ensemble des résultats est normalisé par rapport à la référence Ga16. Le segment D_{e^-} représente l'annihilation des positons dans les défauts de Schottky. Le segment D représente le prolongement de celui de D_{e^-} .

III.3.2. Discussions des résultats

III.3.2.a. Distribution des défauts d'implantation en profondeur

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des défauts lacunaires créés par les ions krypton et iode dans le dioxyde d'uranium. Les mesures de spectroscopie d'annihilation de positons sur les échantillons tels que implantés ont permis de mettre en évidence la création de défauts lacunaires après implantations. En effet, nous avons observé sur la **Figure III.7** que les fractions d'annihilations de faible moment S et de fort moment W respectivement augmentent et diminuent après implantation des ions en comparaison avec l'échantillon vierge (B23).

Pour les disques implantés iode, les fractions S et W respectivement augmentent et diminuent en fonction de la fluence, ce qui suggère que la concentration de défauts lacunaires détectée par les positons dans l'échantillon implanté iode à 5×10^{15} at.cm⁻² est plus importante que celle générée par les mêmes ions dans l'échantillon implanté à 1×10^{13} at.cm⁻². La distribution de ces défauts en fonction de la profondeur, sondée par les positons, est homogène pour la basse fluence car les fractions d'annihilation S(E) et W(E) forment des plateaux à partir d'une énergie des positons de 5 keV. Pour la haute fluence, nous avons une saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky pour toute la profondeur sondée. Cette saturation de piégeage de positons et les valeurs constantes de S et W ne permettent pas de déterminer si la distribution des défauts en fonction de la profondeur est homogène ou pas dans l'échantillon implanté à forte fluence.

Sur le disque UO₂ implanté krypton, nous avons enregistré deux états d'annihilation de positons différents. Dans la zone implantée (voir **Figure III.7**), le premier état est détecté pour les positons de faible énergie où les caractéristiques S(E) et W(E) évoluent rapidement, et le deuxième état est caractérisé par respectivement une diminution lente de S et une augmentation de W en fonction de la profondeur. Cette évolution des caractéristiques d'annihilation de la surface vers le volume permet de supposer que la distribution des défauts lacunaires en fonction de la profondeur sondée par les positons n'est pas homogène. En effet, d'après ces mesures PAS la concentration de défauts serait plus importante en proche surface par rapport au volume. Ce comportement est en contradiction avec les calculs SRIM qui prévoient que la concentration des dpa augmente en fonction de la profondeur et affiche une valeur maximale à 0,8 μm. Nous rappelons que des positons d'énergie de 25 keV peuvent analyser une couche de 1,5 μm. Alors, on s'attend à ce que les positons détectent plus de défauts pour une forte énergie par rapport à une faible énergie. Sur ce disque implanté krypton, nous avons constaté aussi que le profil S(E) (resp W(E)) est au-dessus (resp. au-dessous) de la saturation, ce qui est un comportement observé pour la première fois dans l'UO₂ implanté/irradié.

Nous venons de voir que la distribution des défauts dans le cas des deux ions est différente. Elle est homogène pour les implantations iode à basse fluence, homogène en apparence pour la haute fluence, et elle présente un gradient décroissant vers le volume pour

Défauts induits par implantations aux ions lourds

le cas du krypton. La différence de comportement des positons dans le dioxyde d'uranium pour les deux implantations iode et krypton ne peut être expliquée simplement par les distributions en énergie des PKA, qui estiment que les $P_{1/2}$ sont très proches pour les deux ions. Toutefois, la divergence des résultats obtenus pour les deux ions est peut être liée à la différence des conditions d'implantation, à savoir l'énergie et la fluence des deux ions, et ainsi qu'à leur état chimique dans la matrice UO_2 . Le krypton est un gaz rare qui n'interagit pas chimiquement avec la matrice UO_2 [15]. L'iode, quant à lui, est chargé négativement (Γ) [14] dans la matrice et tend à former des liaisons avec les atomes environnants qui favorisent son incorporation par rapport aux gaz rares inertes chimiquement. La localisation de ces ions dans les défauts lacunaires peut empêcher le piégeage des positons et donc leur détection. Cette possibilité de « décoration » des défauts peut être considérée car les calculs ab-initio [2;3;16] prévoient que le krypton et l'iode puissent être piégés dans les défauts lacunaires. Par ailleurs, les calculs SRIM montrent que la concentration atomique des ions krypton 3,5 MeV est 10 fois supérieure à celle de l'iode 8 MeV sur la zone sondée par les positons. Un calcul du rapport entre la concentration atomique du gaz et les dpa générés a été effectué afin d'avoir une idée sur la quantité de défauts qui pourraient potentiellement être chargés en gaz. Pour le calcul des rapports, notre choix s'est porté sur trois zones sondées 43 ± 39 nm, 137 ± 132 nm et 652 ± 625 nm qui correspondent respectivement aux énergies des positons 5 keV, 10 keV et 25 keV. Les résultats sont regroupés dans les **Tableau III.4** et **Tableau III.5**. Nous pouvons constater que pour les deux ions considérés, le rapport $\% \text{.at/dpa}$ augmente en fonction de la profondeur mais l'augmentation de la quantité de Kr potentiellement présents dans les défauts est plus importante et augmente rapidement par rapport à celle de l'iode notamment pour les zones 137 ± 132 nm et 652 ± 625 nm.

E_{e^+} (keV)	Profondeur (nm)	dpa	$\% \text{.at I}$	$\% \text{.at I/dpa (x } 10^{-3})$
5	43 ± 39	7,2	0,0013	0,176108
10	137 ± 132	7,7	0,002	0,25545
25	652 ± 625	11,4	0,010	0,961675

Tableau III.4 : Rapport des concentrations atomiques de I sur les dpa induits par les ions iode d'énergie de 8 MeV à une fluence de 5×10^{15} at.cm⁻².

E_{e^+} (keV)	Profondeur (nm)	dpa	$\% \text{.at Kr}$	$(\% \text{.at Kr)/dpa (x } 10^{-3})$
5	43 ± 39	33,1	0,024	0,724
10	137 ± 132	37,1	0,045	1,216
25	652 ± 625	66,9	0,28	4,192

Tableau III.5 : Rapport des concentrations atomiques de Kr sur les dpa induits par les ions krypton d'énergie de 3,5 MeV à une fluence de 3×10^{16} at.cm⁻².

La confrontation des résultats de notre étude sur l'implantation krypton avec ceux obtenus par A. Michel [17] dans le cadre de sa thèse renforce l'hypothèse du piégeage des atomes de krypton dans les défauts lacunaires. L'auteur a implanté des ions Kr d'énergie 250

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

keV à la fluence 7×10^{15} at.cm⁻² dans le dioxyde d'uranium, puis elle a mesuré l'isotherme de relâchement du gaz. Cette fluence correspond à des concentrations de gaz au pic d'implantation de 1 %.at. et à une dose d'endommagement maximale de 28 dpa d'après les calculs SRIM. Après 400 minutes de recuit à 1350°C, la fraction relâchée atteint seulement 2,5 %. Elle a expliqué cette faible désorption du gaz par un phénomène de piégeage du krypton dans les défauts lacunaires générés par l'implantation intervenant dans les disques UO₂. Des images de microscopie électronique à transmission (voir **Figure III.9**), réalisées sur des disques UO₂ implantés dans les mêmes conditions, révèlent la précipitation du krypton sous forme de bulles de gaz. La taille moyenne des bulles est de $1,0 \pm 0,4$ nm avec une concentration de $15,0 \pm 5,1 \times 10^{23}$ m⁻³. Juste après implantation, ce travail a démontré que les bulles de gaz se forment très tôt sous irradiation par un mécanisme de nucléation hétérogène sur les germes de défauts balistiques. La différence de comportement entre l'implantation d'iode et l'implantation de Kr peut donc s'expliquer par la présence de krypton dans les défauts lacunaires empêchant le piégeage des positons et donc leur détection. Les mesures ne nous permettent pas de nous prononcer de façon définitive sur le piégeage des atomes d'iode dans les défauts lacunaires.

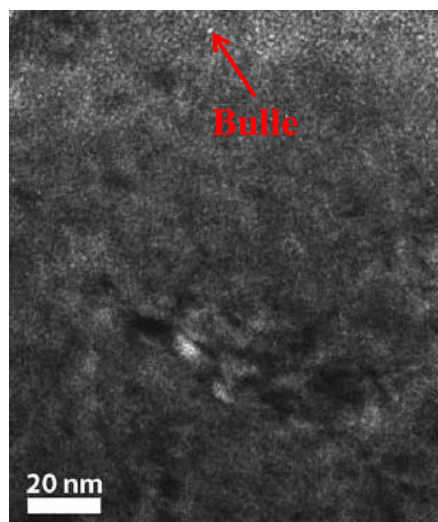


Figure III.9 : Image MET sous-focalisée d'un disque UO₂ tel qu'implanté avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence 7×10^{15} at.cm⁻². La température d'implantations est maintenue au-dessous de 100°C [17].

III.3.2.b. Nature des défauts après implantation

Pour discuter de la nature des défauts, nous avons effectué une comparaison des caractéristiques d'annihilation S et W de l'ensemble des échantillons pour la même gamme d'énergie des positons, entre 18 et 22 keV, et les résultats sont représentés sur la **Figure III.10**. Cette gamme d'énergie a été choisie pour s'affranchir des effets de la surface (aux basses énergies) où une couche suroxydée peut se former à température ambiante [18]. Quoi qu'il en soit, l'analyse a montré que le choix de cette gamme d'énergie ne modifie pas fondamentalement le positionnement des points S(W) correspondants aux implantations iode sur la droite **D_e**. Le point de saturation S (W) mesuré pour l'implantation He 1 MeV à 10^{17}

Défauts induits par implantations aux ions lourds

at.cm⁻² est proche de celui obtenu pour l'implantation iode à 5x10¹⁵ at.cm⁻² et reste nettement supérieur à celui correspondant à l'implantation iode à faible fluence 1x10¹³ at.cm⁻². Grâce à cette comparaison nous pouvons conclure que pour l'implantation des ions iode 8 MeV, quelque soit la fluence, les mesures PAS sondent majoritairement des défauts de Schottky et la fluence 5x10¹⁵ at.cm⁻² est suffisante pour un piégeage de la plupart des positons dans ces défauts.

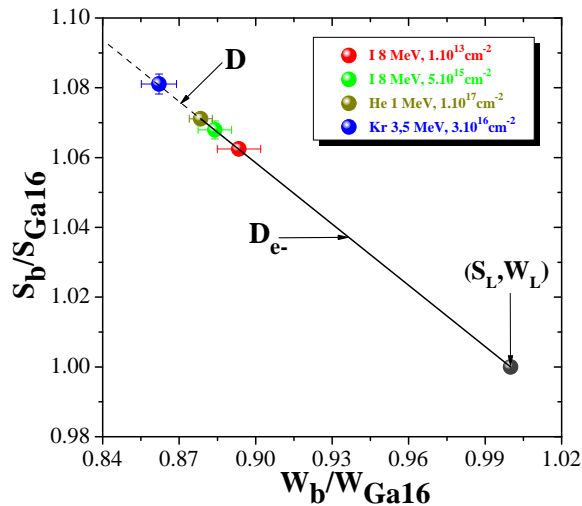


Figure III.10 : Caractéristiques d'annihilation $S(W)$ moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 18 et 25 keV pour les échantillons d'UO₂ implantés avec différents ions. L'ensemble des échantillons ont été initialement recuits à 1700°C/24h/Ar (H₂) avant implantation. Le point en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky créés par l'implantation hélium.

La discussion des résultats de l'implantation krypton est plus complexe car nous avons un comportement qui n'a jamais été observé auparavant dans l'UO₂. En effet, si nous effectuons un prolongement de la droite D_{e-} au-delà de la saturation sur la courbe S(W) (voir **Figure III.10**), nous pouvons constater que cette droite passe par le point correspondant à l'échantillon implanté Krypton 3x10¹⁶ at.cm⁻². Il a été mentionné dans le deuxième chapitre (voir **section II.2.4.c**) que la pente de la droite S(W) caractéristique d'un défaut lacunaire change avec la taille du défaut sondé par PAS dans le cas des matériaux simples comme par exemple le tungstène [19] et le silicium [20]. Les mesures PAS dans UO₂ viennent de montrer dans le cas du krypton que d'une part nous dépassons le point de saturation de piégeage dans les défauts de Schottky, ce qui signifie que nous détectons un nouveau type de défaut, et d'autre part que nous restons sur la même droite. L'hypothèse que nous pouvons émettre pour expliquer ce comportement est la suivante : une grande fraction de positons est piégée dans les défauts de Schottky ce qui justifie que nous restons sur la droite D_{e-} et une autre fraction moins importante est piégée dans des défauts plus gros ce qui explique le dépassement du point de saturation. Pour confirmer cette hypothèse des mesures de temps de vie des positons dans cet échantillon seront nécessaires. Des gros défauts devraient être également générés par l'iode car 20 % des PKA de uranium participent à la formation des cascades contenant au moins 10 déplacements d'uranium, mais ces défauts sont soit décorés par l'iode, soit leur

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

concentration est trop faible pour être détectés, soit ils se recombinaient après implantation. Notons que la fluence pour l'implantation iode est 6 fois plus faible que pour krypton or les calculs de la dynamique moléculaire réalisés par G. Martin et al. [21] montrent que la concentration de gros clusters de lacunes augmente avec le nombre de cascades accumulées.

III.3.3. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer qu'un seul type de défauts d'implantation est détecté par PAS dans le cas des implantations avec des ions iode de 8 MeV. En combinant ces résultats à ceux de la littérature, il a été possible d'identifier la nature de ces défauts d'implantation. Les défauts sondés par les positons dans les disques implantés iode pour les deux fluences étudiées 1×10^{13} at.cm⁻² et 5×10^{15} at.cm⁻² sont des défauts de Schottky. La distribution de ces défauts, détectés par les positons, en fonction de la profondeur est homogène dans le cas de la basse fluence et affiche une homogénéité apparente pour la haute fluence. La concentration des défauts de Schottky augmente en fonction de la fluence d'implantation de l'iode et atteint la saturation de piégeage des positons à la fluence 5×10^{15} at.cm⁻².

Dans le disque UO₂ implanté krypton 3,5 MeV à 3×10^{16} at.cm⁻², nous avons au moins deux états de piégeage des positons; le premier correspondrait au piégeage dans les défauts de Schottky et l'autre dans des défauts lacunaires plus gros. L'effet de la décoration du krypton dans les défauts peut expliquer l'hétérogénéité de leur distribution détectée en fonction de la profondeur sondée par les positons.

III.4. Evolution thermique des défauts lacunaires

Les défauts induits par les implantations aux ions lourds dans le dioxyde d'uranium peuvent évoluer en effectuant des recuits thermiques. L'énergie apportée par ces traitements thermiques permet d'accentuer les processus de migration, de diffusion, de recombinaison des défauts et dans certains cas leur agglomération. L'action et le rôle de ces processus sur la transformation de la microstructure dépendent essentiellement des conditions d'implantations des ions lourds (taille, énergie, fluence) dans l'échantillon, de la nature des défauts générés et notamment de la température de migration des espèces. Deux types de recombinaison ont été mentionnés dans la littérature : la recombinaison proche et par diffusion. Tout mouvement d'un atome proche de la lacune peut permettre la disparition de l'interstitiel au dépend de la lacune. Les défauts ponctuels peuvent également se recombinaison en se déplaçant sur de plus grandes distances. A température élevée, avec un apport d'énergie considérable les défauts ponctuels peuvent aussi s'agglomérer pour former de gros défauts.

La spectroscopie d'annihilation des positons nous a permis (voir section précédente) d'identifier la présence de défauts d'implantation dans le dioxyde d'uranium comme étant des défauts de Schottky dans le cas des implantations aux ions iode et un mélange de défauts de Schottky et de gros défauts lacunaires dans le cas du krypton. Dans la suite, l'étude est focalisée sur l'examen de leur comportement en fonction de la température. Les échantillons

implantés ont été soumis à des recuits thermiques afin d'étudier le comportement de ces défauts en température et de déterminer notamment leurs stades de recuits. Ces investigations ont été faites sur des échantillons implantés dans différentes conditions. Dans la suite, sont d'abord présentés les résultats concernant le comportement en température des défauts dans les échantillons implantés iode à 8 MeV à deux fluences, étudiés dans la section précédente, puis dans un second temps, les résultats des échantillons implantés krypton sont exposés et comparés pour mettre en évidence les effets de la température et de la durée de recuit, de l'énergie d'implantation et de la concentration des ions krypton sur le comportement des défauts.

III.4.1. Comportement en température des défauts induits par les ions iode

Cette section présente les résultats concernant le comportement thermique des défauts lacunaires induits dans les deux disques implantés aux ions iode. Les échantillons ont été recuits après implantation pendant 1 heure sous ArH_2 dans un four tubulaire à différentes températures croissantes, et ils ont été mesurés en positons après chaque recuit. Les détails des conditions de traitement thermique post-implantation et la description du four utilisé ont été rapportés dans l'[Annexe A2](#). Dans la suite, sont d'abord présentés les résultats concernant le comportement en température des défauts dans l'échantillon implanté à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, puis dans un second temps, les résultats du disque implanté à faible fluence $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ sont exposés et comparés pour mettre en évidence l'effet de la température de recuit et de la fluence des ions implantés sur le comportement des défauts lacunaires.

III.4.1.a. Stades de recuits des défauts induits par iode

Dans cette partie nous présentons les résultats des mesures PAS réalisées sur l'échantillon implanté iode à 8 MeV à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à des températures allant de 25°C à 1500°C . Sur la [Figure III.11](#), nous avons représenté les courbes de $S(E)$ et $S(W)$ pour trois intervalles de températures $[\text{RT}; 500^\circ\text{C}]$, $[500; 1000^\circ\text{C}]$ et $[1000; 1500^\circ\text{C}]$. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur l'échantillon implanté en hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. Tous les résultats sont normalisés par rapport aux résultats de la référence Ga16 par l'intermédiaire d'une mesure systématique d'un même échantillon étalon B23.

III.4.1.a.i. Evolution de S en fonction de l'énergie et de W

L'analyse globale des [Figure III.11.a](#), [Figure III.11.b](#) et [Figure III.11.c](#) révèle une évolution de S en fonction de la température de recuit et de la profondeur sondée par les positons.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

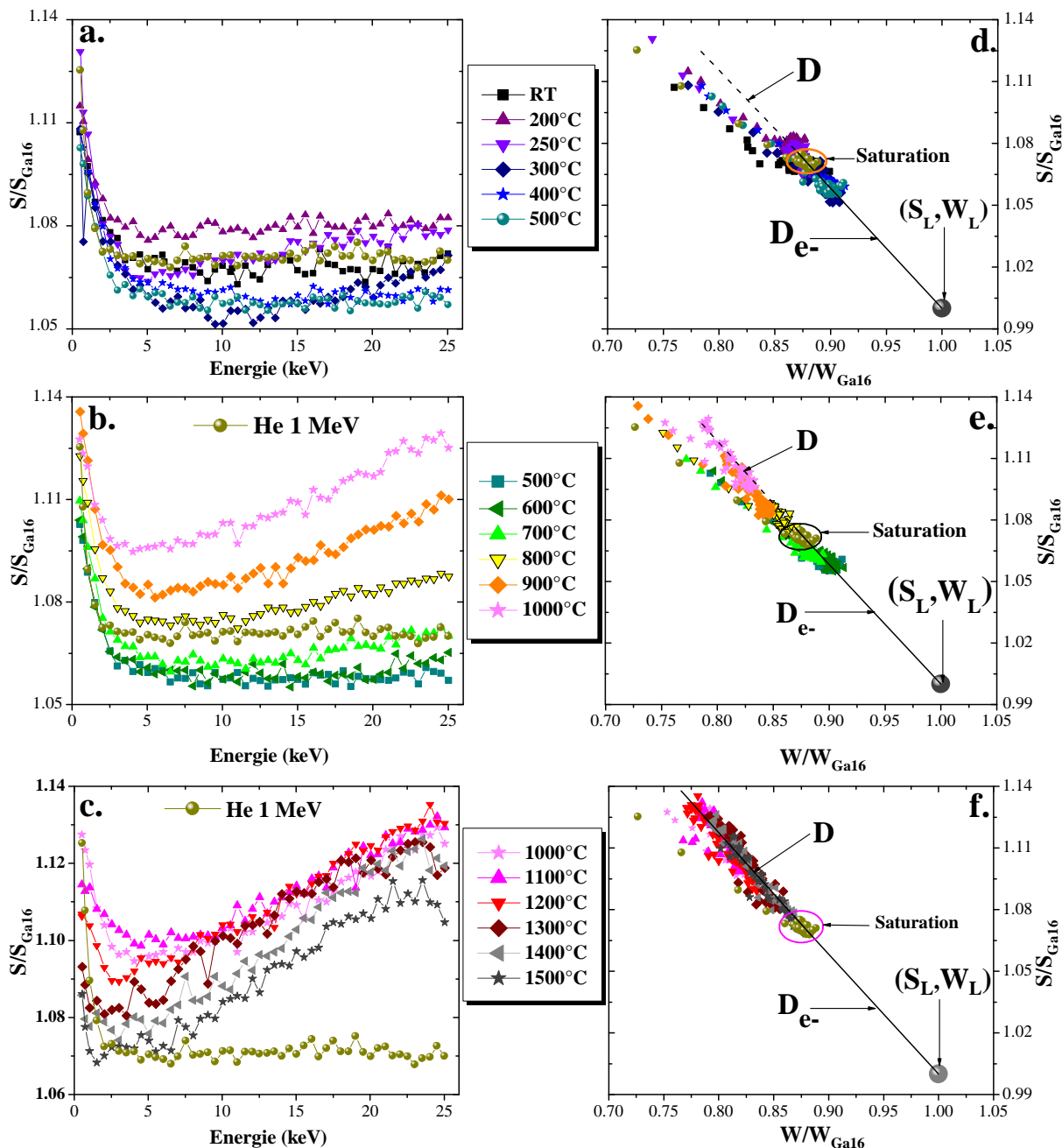


Figure III.11 : Evolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température (RT-1500°C) mesurées sur le disque UO_2 implanté en iode à 8 MeV à la fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. a, b, et c) S en fonction de l'énergie incidente des positons. d, e et f) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible (resp. fort) moment cinétique.

Le niveau de la courbe $S(E)$ augmente après recuit à 200°C, et passe au-dessus de la saturation de piégeage de positons dans les défauts de Schottky. $S(E)$ est quasi constant en fonction de la profondeur sondée par les positons pour une énergie supérieure à 5keV. A 250°C, $S(E)$ augmente quand l'énergie des positons augmente. Entre 8 keV et 14 keV les valeurs de $S(E)$ sont plus faibles par rapport au recuit à 200°C puis augmentent pour atteindre le niveau de la saturation et elles restent au-dessus de cette valeur de saturation pour les

Evolution thermique des défauts lacunaires

énergies supérieures à 14 keV. Au-delà de 400°C, le niveau moyen des courbes S(E) décroît fortement, repasse au-dessous de la saturation et reste quasiment identique jusqu'à 600°C. A 700°C, le niveau moyen de S(E) entre 10 et 25 keV augmente lentement et atteint la saturation pour les énergies supérieures à 22 keV. Entre 800°C et 1100°C, les courbes S(E) croissent fortement et dépassent largement le niveau de saturation notamment après recuit à 1000°C. De plus, l'allure des courbes change radicalement (les S(E) ne sont plus sous forme de plateaux). En effet, S(E) diminue brusquement entre 0,5 keV et 3 keV et augmente plus lentement jusqu'à 11 keV. A partir de 11 keV et jusqu'à 25 keV, S(E) augmente rapidement pour atteindre un niveau plus élevé à 1100°C. A partir de 1200°C, les valeurs S(E) diminuent lentement quand la température augmente tout en restant supérieures à celle de la saturation. Dans cette gamme de température, notons la formation d'un petit pic à 23 keV et la diminution de S(E) pour les énergies supérieures à 23 keV.

Sur le diagramme S en fonction W représenté sur les [Figure III.11.d](#), [Figure III.11.e](#) et [Figure III.11.f](#), comme pour les mesures réalisées avant recuit, la quasi-totalité des valeurs S(W) en dehors des points à faible énergie s'alignent sur la droite D_e , qui passe par l'état initial des échantillons et les points S(W) correspondant à la saturation de piégeage dans les défauts de Schottky. Notons que les points S(W) pour le recuit à 200°C et les températures supérieures à 700°C sont au-dessus de la saturation et ils sont regroupés autour de la droite D , qui est un prolongement du segment D_e .

III.4.1.a.ii. Evolution de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} en fonction de la température

Pour se rendre compte des différences d'évolution des défauts lacunaires en fonction de la profondeur et donc de la dose d'endommagement en dpa, l'évolution des paramètres S et W à été tracée sur la [Figure III.12](#) en fonction de la température pour trois énergies différentes des positons : 6 keV, 12 keV et 24,5 keV. A 6 keV, une zone proche de la surface est sondée, pour laquelle il peut être considéré que les positons ne sondent que la zone endommagée correspondant à 7,1 dpa et une quantité faible d'iode. A 24,5 keV les positons sondent la zone qui a été endommagée et qui présente des concentrations d'iode importantes par rapport aux zones sondées par les positons de 6 keV. Nous avons choisi d'explorer également en détail l'énergie intermédiaire de 12 keV pour vérifier les tendances d'évolution entre ces deux situations. Pour limiter l'influence de la dispersion des mesures, la moyenne de

3 points consécutifs S/S_{Ga16} et W/W_{Ga16} est calculée selon $(S_m(E) = \frac{1}{3} \sum_{E-0,5}^{E+0,5} S(E) ;$

$W_m(E) = \frac{1}{3} \sum_{E-0,5}^{E+0,5} W(E))$. Notons également qu'à ces trois énergies, nous sondons le disque à

trois profondeurs moyennes distinctes : 58, 187 et 631 nm. A ces profondeurs dans l'UO₂, nous avons déterminé grâce aux calculs SRIM les dpa induits par les ions iode et ainsi que le pourcentage atomique de l'iode. L'ensemble des valeurs ont été regroupées dans le.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

		Haute fluence : $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	
E_{e^+} (keV)	Z_{mov} (nm)	dpa	[I] (%at.) $\times 10^{-3}$
6	58	7,1	1,3
12	187	7,7	2,6
24,5	631	11	10

Tableau III.6 : Les déplacements par atomes induits et les concentrations atomiques des ions iode dans les zones sondées par des positons de 6, 12 et 24,5 keV, dans le cas de l'implantation à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

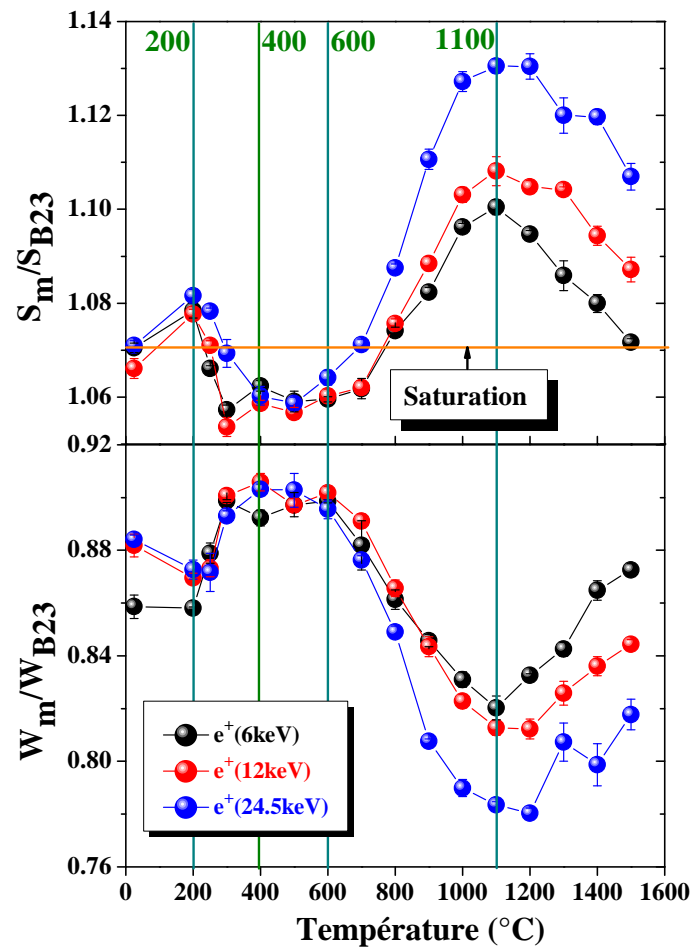


Figure III.12 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6, 12 et 24,5 keV en fonction de la température de recuit pour le disque poli et recuit $1700^\circ\text{C}/24\text{h}/\text{ArH}_2$ et implanté iode 8 MeV à une fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

L'évolution de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} avec la température n'est pas monotone, nous pouvons constater la présence de plusieurs stades de recuit.

De la température ambiante jusqu'à 200°C , nous observons une légère évolution, c'est-à-dire une croissance de S_m/S_{Ga16} et décroissance de W_m/W_{Ga16} , qui implique une évolution de la distribution (tailles, concentrations) des défauts lacunaires détectés. Ensuite, nous enregistrons une baisse brutale de S_m/S_{Ga16} et une hausse rapide de W_m/W_{Ga16} jusqu'à 400°C . Cela indique une baisse considérable de la concentration de défauts ou un changement

Evolution thermique des défauts lacunaires

de leur taille. Puis un palier est observé jusqu'à 600°C où la distribution de défauts reste constante. A partir de 600°C et jusqu'à 1100°C, le S_m/S_{Ga16} augmente et W_m/W_{Ga16} diminue pour atteindre respectivement un maximum et un minimum. Au-delà de 1100°C, un nouveau stade de recuit des défauts apparaît. Il faut souligner que les valeurs des caractéristiques d'annihilation S et W , mesurées aux trois énergies des positons, sont très proches à des températures inférieures à 600°C, mais en revanche l'écart se creuse pour les trois énergies quand les températures deviennent supérieures à 600°C. Cet écart sera discuté dans la section dédiée à l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la profondeur après recuit thermique à différente température.

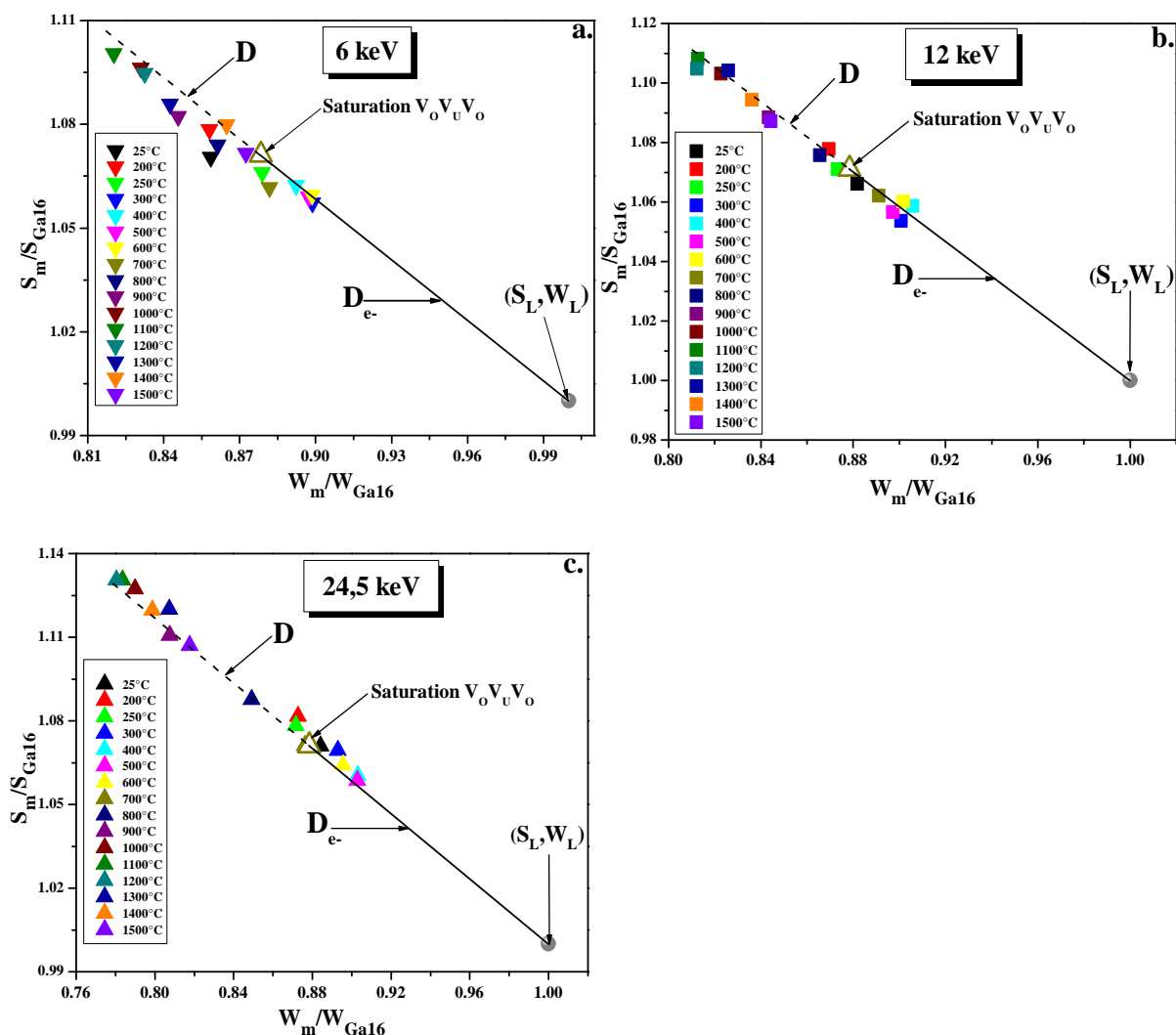


Figure III.13 : Evolution la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} en fonction de W_m/W_{Ga16} mesurée pour l'échantillon UO_2 implanté en iode à 8 MeV à la fluence 5×10^{15} at.cm⁻² et recuit entre RT et 1500°C. Les trois figures représentent les S (W) des positons d'énergie : a) 6 keV, b) 12 keV et c) 24,5 keV. Sur chaque figure sont représentés le point représentatif du réseau (S_L , S_W), le segment de droite D_{e-} et le point de saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. S (reps. W) représente la fraction de positons qui s'annihilent avec des électrons de faible (reps. fort) moment cinétique.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

Sur la **Figure III.13** sont comparées les variations de la valeur de S_m/S_{Ga16} en fonction de W_m/W_{Ga16} pour des positons de 6 keV, 12 keV et 24,5 keV en fonction de la température de recuit pour le disque UO_2 implanté iode 8 MeV à 5×10^{15} at.cm⁻². A première vue, nous pouvons constater que tous les points (S,W) évoluent autour d'une droite former par le segment **D_e** caractéristique de l'annihilation des positons dans un défaut de Schottky, et son prolongement **D**. Cependant, une légère différence peut être constatée sur le positionnement des points pour les trois énergies des positons (c'est-à-dire les différentes profondeurs sondées). Les points, correspondant à l'énergie de 6 keV, sont légèrement au-dessous de cette droite. Ils s'alignent suivant cette dernière pour l'énergie 12 keV et ils sont légèrement décalés au-dessus pour les positons de 24,5 keV.

III.4.1.b. Discussions des stades de recuit

III.4.1.b.i. Evolution des défauts en fonction de la température

Pour faciliter la discussion des résultats, rappelons d'abord les principaux stades d'évolution des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W mesurées en fonction de la température de recuit avec des positons de 6, 12 et 24.5 keV (voir **Figure III.12**).

- ❑ **Stade I T<200°C** : S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} respectivement augmente et diminue légèrement;
- ❑ **Stade II [200;400°C]** : S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} respectivement décroît et croît rapidement;
- ❑ **Stade III [400;600°C]** : pas de modification significative des caractéristiques d'annihilation;
- ❑ **Stade IV [600;1100°C]** : S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} respectivement augmente et diminue rapidement;
- ❑ **Stade V [1100;1500°C]** : où S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} respectivement diminue et augmente rapidement.

Dans la suite de ce chapitre seront proposés et discutés des processus qui pourraient être responsables de ces stades de recuit, nous discuterons également des modifications de la distribution des défauts en fonction de la profondeur sondée par les positons et ainsi que de l'effet de la fluence d'implantation de l'iode. D'abord, rappelons les températures de migration des défauts lacunaires simples dans le dioxyde d'uranium, proposées dans la littérature (voir **Tableau III.7**).

Défaut	T _m (K)
Interstitial U	80 - 110
Lacune U	870 - 1020
Interstitial O	420 - 520
Lacune O	970 - 1070

Tableau III.7 : Température de recuits des défauts dans l' UO_2 [22].

Stade de recuit I et II

Nous avons choisi de commenter les deux stades de recuit I et II ensemble car nous supposons qu'un seul phénomène est responsable de cette évolution des caractéristiques S et W.

Sur la **Figure III.12**, nous avons enregistré d'abord une augmentation de S et une diminution de W après recuit à 200°C. De plus, les deux caractéristiques S et W mesurées après recuit à 200°C sont respectivement au-dessus et au-dessous de la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. **Cela suggère une évolution de la nature des défauts lacunaires sondée par les positons.** Ensuite, nous avons une baisse abrupte de S(E) et une augmentation rapide de W(E) entre 200°C et 400°C, alors que S(W) reste sur la droite **D_e**. **Cela traduit une baisse de la concentration de défauts détectés entre 200 et 400°C.** Afin d'expliquer ce changement de nature de défaut et de la baisse de leur concentration, une comparaison a été effectuée entre les températures auxquelles ces deux stades sont apparus et celles correspondantes aux recuits des défauts simples dans l'UO₂ (voir **Tableau I.4**) données par Turos et al. [23]. D'après les auteurs les interstitiels d'uranium sont mobiles à très basse température i.e. aux environs de -200°C, et la migration des lacunes d'oxygène et d'uranium intervient à des températures plus élevées (à partir de 600°C). Ainsi, la mobilité de l'interstitiel d'uranium, ou des lacunes d'oxygène et d'uranium ne peut pas être responsable de l'évolution de S et W observé dans notre cas. En revanche, la migration des interstitiels d'oxygène (I_O) a lieu aux alentours de 150°C. Alors, l'hypothèse la plus plausible en l'état actuel des connaissances, à l'origine de l'évolution de la nature des défauts dans le stade I et de la baisse de leur concentration dans le stade II, est **la recombinaison des interstitiels d'oxygène I_O avec les lacunes V_O**. Rappelons que le défaut de Schottky est le résultat d'association d'une lacune d'uranium et deux lacunes d'oxygène. Si la recombinaison I_O-V_O a eu lieu, une partie de ces défauts de Schottky sera réduite à des monolacunes d'uranium ou/et à la bilacune V_O-V_U. Cependant, cette recombinaison à elle toute seule, ne peut pas justifier l'évolution observée entre 25°C et 200°C. Pour cela nous avons comparé les caractéristiques d'annihilation S(W) obtenues pour des températures allant de 25°C à 400°C pour les positons d'énergie allant de 20 à 25 keV et les résultats sont représentés sur la .

Le recuit à 200°C, correspondant au point en rouge, est au-dessus de celui de la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky (triangle). Ce dépassement du seuil de saturation a été observé dans le cas des mesures PAS sur le disque UO₂ implanté krypton 3,5 MeV à 3x10¹⁶ at.cm⁻² (voir **section III.3**). L'interprétation donnée à ce comportement repose sur l'hypothèse selon laquelle **une fraction des positons serait piégée dans des défauts de volume plus important que les défauts de Schottky**. Pour corroborer cette hypothèse, les résultats des simulations SRIM montrent que 20 % des PKA généreront des cascades de déplacements comportant entre 10 et 1000 atomes déplacés. Alors le scénario possible est le suivant : avant recuit les positons sont **piégés préférentiellement dans les défauts de Schottky** présents en très grand nombre dans l'échantillon. Après recuit à 200°C, la concentration des défauts de Schottky diminue à cause des recombinaisons I_O-V_O, ce qui

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

mènera au piégeage d'une fraction de positons dans des défauts plus gros présents avant les recuits mais en faible proportion par rapport aux défauts de Schottky.

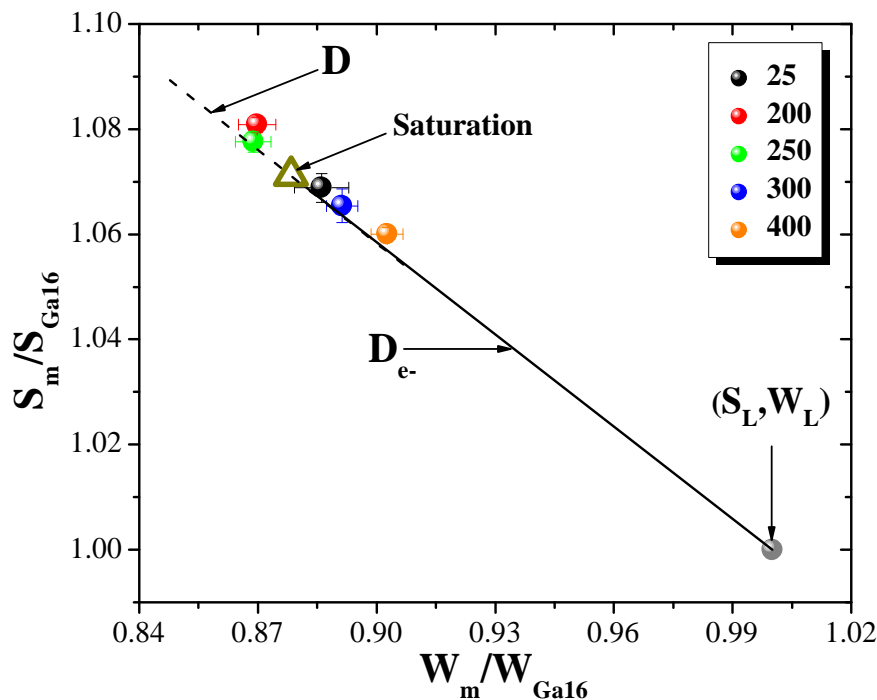


Figure III.14 : Caractéristiques d'annihilation $S(W)$ moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 20 et 25 keV pour l'échantillon d' UO_2 implanté iode à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à des températures allant de 25 à 400°C. Le disque a été initialement recuit à 1700°C/24h/Ar (H_2) avant implantation. Le triangle en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

Au-delà de 250°C et jusqu'à 400°C, le processus de recombinaison de I_O-V_O est accéléré ce qui va ainsi réduire la concentration de défauts de Schottky. Cette élimination des défauts est plus rapide et abrupte à 6 keV et à 12 keV en comparaison à 24,5 keV (voir la diminution de $S_m/S_{Ga16}(E)$ tracée sur la **Figure III.12**). Le processus de recuit des défauts lacunaires dépend certainement de leur concentration et de la présence de l'iode. En effet, la profondeur sondée par les positons de 24,5 keV présente des doses d'endommagement les plus importantes 11 dpa (voir **Tableau III.6**) et la plus grande concentration de l'iode 0,01 %at. Nous soulignons que le point $S(W)$ correspondant au recuit à 400°C (voir **Figure III.14**) reste largement au-dessus de celui du réseau (S_L, W_L), ce qui montre qu'une **fraction importante des défauts lacunaires subsiste après recuit à 400°C**.

Stade de recuit III

Entre 400°C et 600°C, les courbes de $S(E)$ n'évoluent quasiment pas, **cela indique que la concentration des défauts lacunaires sondée reste inchangée**.

Stade de recuit IV

Evolution thermique des défauts lacunaires

Le quatrième stade d'évolution des défauts a lieu à partir de 600°C. Il est caractérisé par une augmentation rapide de S (E) et une diminution abrupte de W jusqu'à 1100°C (voir **Figure III.12**). Les points $S(W)$, tracés sur la **Figure III.15**, évoluent sur la même droite **D**.

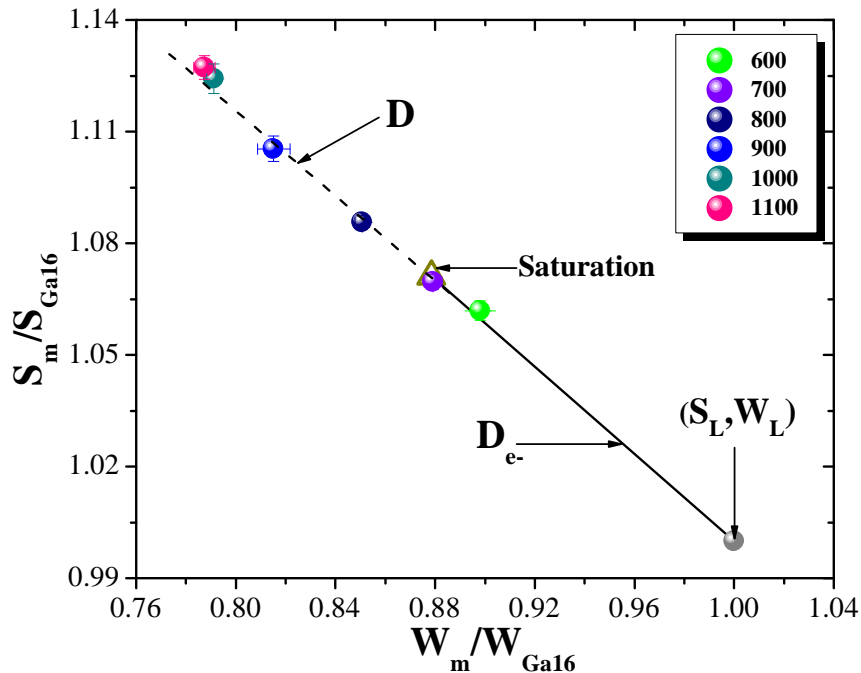


Figure III.15 : Caractéristiques d'annihilation S (W) moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 20 et 25 keV pour l'échantillon d' UO_2 implanté iode à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à des températures allant de 600 à 1100°C. Le disque a été initialement recuit à 1700°C/24h/Ar (H_2) avant implantation. Le triangle en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

Après recuit à 800°C, ces points passent au-dessus de la saturation, et s'éloignent de ce dernier jusqu'à 1100°C. Cet effet suggère que le volume moyen des défauts détectés ou/et leur concentration ont augmenté entre 600°C et 1100°C. L'augmentation de la taille des défauts détectés pourrait résulter de l'agglomération des défauts lacunaires simples. Pour pouvoir s'agglomérer, les défauts ont dû migrer dans l'échantillon. D'après les travaux réalisés par Matzke [22], un stade de recuit apparaît dans cette plage de températures, qu'il associe à la migration des lacunes d'uranium (600°C-750°C) et d'oxygène (700°C-800°C). Nous avons vu dans les deux paragraphes précédents que d'une part les mesures PAS révèlent encore la présence des défauts malgré un recuit à 400°C, et d'autre part ces défauts restent stables entre 400°C et 600°C. Alors, nous supposons que ces défauts vont évoluer en taille et en concentration en captant d'autres défauts simples comme les lacunes d'uranium et d'oxygène ou des défauts de Schottky pour former des amas lacunaires. Par conséquent, la taille de ces défauts augmente en fonction de la température et atteint peut être un maximum à 1100°C ce qui explique la croissance de S et la décroissance de W .

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

Stade de recuit V

Au-delà de 1100°C, les caractéristiques d'annihilation exhibent un nouveau changement de comportement en fonction de la température de recuit, à savoir une diminution de $S(E)$ et une augmentation de $W(E)$. Malgré ces recuits à des hautes températures, les valeurs de $S(E)$ et $W(E)$ respectivement restent supérieures et inférieures à celles de la saturation de piégeage dans les défauts de Schottky. A ce stade, deux interprétations peuvent être avancées pour expliquer ce comportement. Dans la première interprétation, le déplacement des points $S(W)$ (voir **Figure III.16**) sur la droite **D** en direction du point de saturation suggère qu'il y a **une baisse soit de la concentration des amas lacunaires soit de leur volume libre**. En effet, sous l'effet de la température les gros défauts peuvent se dissocier pour former des défauts de taille plus petite. Ces petits défauts suivant leur taille peuvent migrer et finir par s'annihiler dans les joints de grains ou/et à la surface des disques UO_2 . La deuxième interprétation repose sur l'hypothèse selon laquelle **les ions iode deviennent mobiles dans cette plage de températures** [24;25], et ils peuvent ainsi migrer et finir par se piéger dans des gros défauts pour former des bulles de gaz. La précipitation de l'iode sous forme de bulle a été étudiée par Chkuaseli et Matzke [26]. Dans ce travail, l'implantation de l'iode a été effectuée à température ambiante à une énergie des ions de 40 keV et à une fluence de 10^{16} at.cm⁻². Ensuite, des images MET ont été réalisées sur les échantillons à différentes températures de recuit de 500°C à 1500°C. Les observations MET révèlent la formation de bulles avec des rayons allant de 1 à 4 nm à partir de 900°C; la taille (resp la densité) augmente (resp diminue) en fonction de la température de recuit. D'après les travaux réalisés par A. Michel et al. [17;27], la nucléation des bulles de gaz est directement liée à la présence de défauts créés par les implantations des ions dans le dioxyde d'uranium. En effet, grâce aux observations MET, les auteurs démontrent que le mécanisme de nucléation des bulles est de type hétérogène sur les germes de défauts. En présence de l'iode dans des amas lacunaires, **la densité électronique dans ces amas change**, par conséquent on aura une évolution des **paramètres S et W pour chaque taille de bulles formée**.

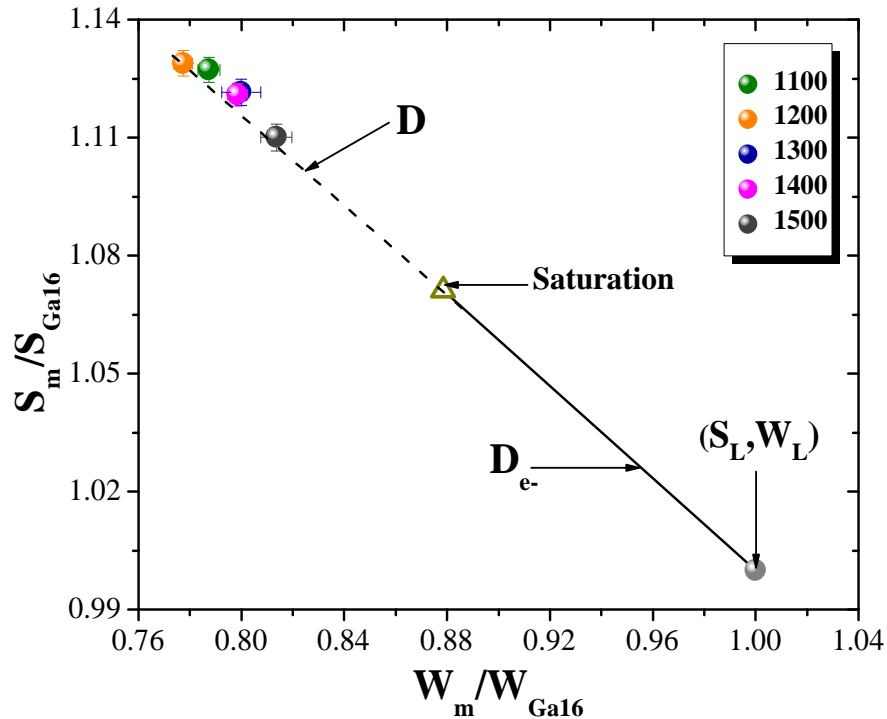


Figure III.16 : Caractéristiques d’annihilation $S(W)$ moyennes pour des positons d’énergie incidente entre 20 et 25 keV pour l’échantillon d’ UO_2 implanté iode à haute fluence 5×10^{15} at.cm⁻² et recuit à des températures allant de 600 à 1100°C. Le disque a été initialement recuit à 1700°C/24h/Ar (H_2) avant implantation. Le triangle en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

III.4.1.b.ii. Evolution de la distribution en profondeur des défauts

D’après les résultats de la PAS, l’échantillon tel qu’implanté iode est caractérisée par un piégeage de 100 % des positons dans les défauts de Schottky, et donc l’observation de plateaux de S et W pour les positons d’énergie allant de 5 à 25 keV. Ces plateaux (voir [Figure III.11](#)) ont été également observés après recuit à 200°C, mais avec une **détection de gros défauts**, car le niveau de la courbe $S(E)$ est supérieur à celui de la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

Le premier changement observé sur la distribution en fonction de la profondeur des défauts apparait après un recuit à 250°C (voir [Figure III.11.a](#)). La courbe $S(E)$ montre un profil croissant en fonction de l’énergie des positons ce qui suggère que la concentration ou la taille des défauts changent en fonction de la profondeur analysée par les positons. Les valeurs de $S(E)$ restent supérieures à celle de la saturation pour les positons d’énergie supérieure à 15 keV. Ce comportement peut être expliqué par une **présence d’une concentration de défauts (défauts de Schottky, gros défauts) plus importante** dû à un endommagement plus élevé en volume par rapport à la surface.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

Le deuxième changement s'opère pour des températures de recuit supérieure à 600°C. Les valeurs des caractéristiques d'annihilation S et W pour les trois énergies de positons choisies (6, 12 et 24,5 keV), représentées sur la **Figure III.12**, sont très proches à des températures inférieures à 700°C. En revanche un écart se creuse entre les caractéristiques des positons à 24,5 keV et celles de 6 et 12 keV quand les recuits ont été effectués à des températures supérieures ou égales à 700°C. Sur les **Figure III.11.a** et **Figure III.11.b**, la courbe S(E) affiche un profil croissant en fonction de l'énergie des positons, avec une pente qui augmente en fonction de la température de recuit. Cette pente atteint son maximum après recuit à 1100°C. D'après les calculs SRIM, le profil des dpa, dans la zone sondée par les positons de 25 keV, affiche **un gradient de concentration croissant**. Ceci renforce l'hypothèse de **l'agglomération des défauts simples pour former des gros défauts**. A faible profondeur, la valeur de S est plus basse car d'une part la concentration en défauts simples mobilisés pour former des **gros défauts est faible** et d'autre part les **petits défauts peuvent migrer vers la surface pour s'annihiler**.

Au-delà de 1100°C et jusqu'à 1500°C, les courbes S(E) changent en fonction de la température de recuit et de la profondeur sondée. Nous avons enregistré une baisse rapide de S(E) pour les positons d'énergie comprise entre 0,5 et 10 keV notamment pour les recuits à 1300°C et 1400°C alors que les variations sont plus faibles pour les plus hautes énergies. De ce fait, l'hypothèse de **la dissociation des gros défauts en petit défauts et élimination de ces derniers en surface** semble probable au regard de ces résultats expérimentaux. En outre, un pic a été observé sur les courbes S(E) à 24,5 keV. Nous savons que la concentration de l'iode est plus importante en profondeur, donc le processus d'agglomération de l'iode sera plus conséquent Ceci renforce l'hypothèse **de la précipitation des ions iode dans les gros défauts** 1100°C et 1500°C. Après une heure de recuit à 1500°C les valeurs de S(E) restent supérieures ou égales à celles de la saturation, indiquant ainsi **la présence de gros défauts lacunaires encore stables à cette température élevée**.

III.4.1.c. Effet de la fluence sur les stades de recuit

De la même manière que l'échantillon implanté iode à la haute fluence 5×10^{15} at.cm⁻², nous avons comparé le comportement des positons dans l'échantillon implanté iode à 8 MeV à 1×10^{13} at.cm⁻², recuit à des températures allant de 25°C à 900°C, et l'échantillon implanté hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} at.cm⁻². Pour que les résultats soient plus lisibles, nous avons représenté séparément dans la **Figure III.17**, les caractéristiques d'annihilation S(E) et S(W) des deux intervalles en températures [RT;500°C] et [500;900°C].

III.4.1.c.i. Evolution de S en fonction de l'énergie des positons et W

Pour des températures allant de RT à 800°C, les mesures PAS montrent un comportement des positons dans le disque implanté à 10^{13} at.cm⁻² (voir **Figure III.17**) quasi-similaire en comparaison à la haute fluence (voir **Figure III.11**). Contrairement à la haute fluence, le niveau de la courbe S(E) de la basse fluence diminue après recuit à 900°C, et l'évolution reste monotone en fonction de la profondeur sondée par les positons. Les points

Evolution thermique des défauts lacunaires

$S(W)$ plateaux de l'ensemble des mesures restent concentrés autour de la droite D_{e^-} , qui correspond aux défauts de Schottky dans l' UO_2 . Il faut noter que le niveau moyen des profils $S(E)$ de toutes les températures restent au-dessous du niveau de saturation représenté par le disque implanté hélium 1 MeV.

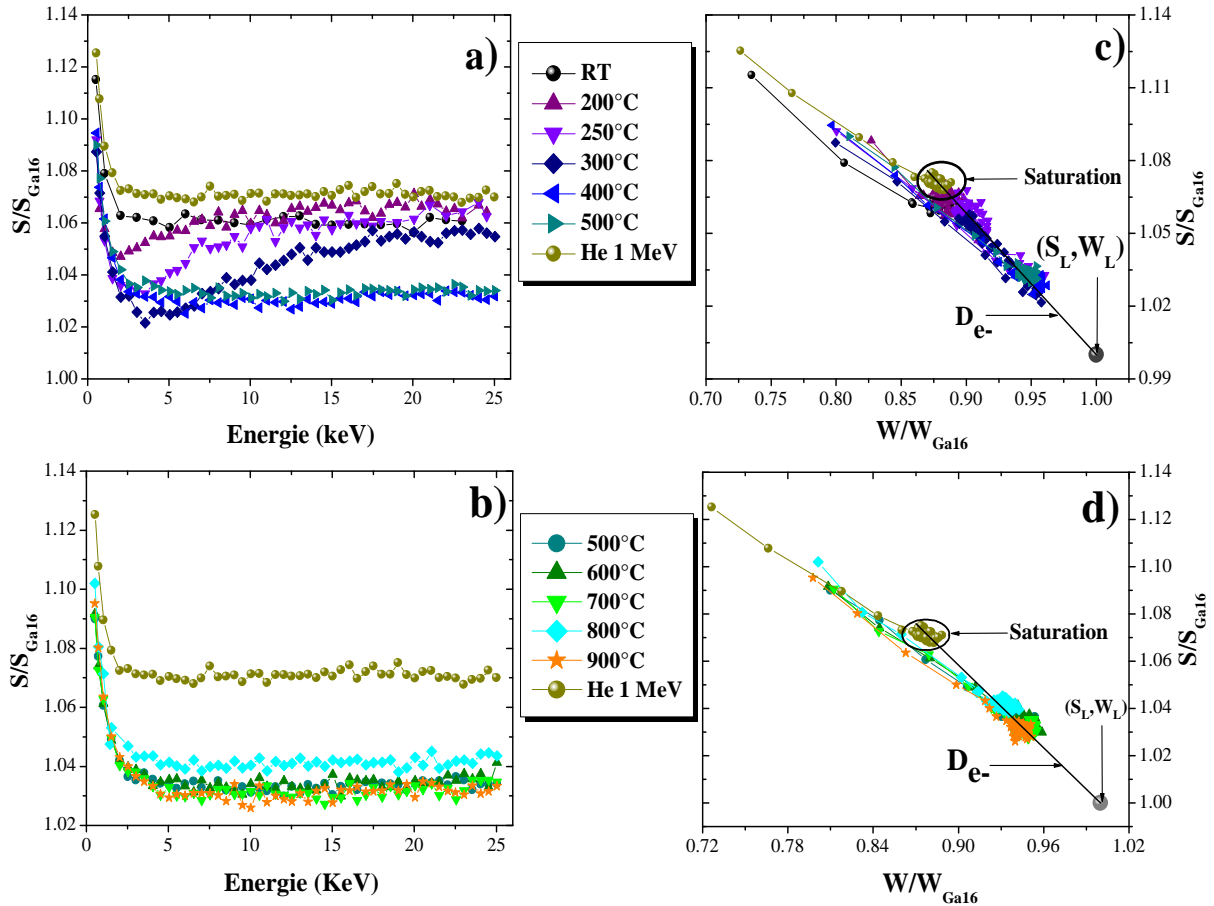


Figure III.17 : Evolution de caractéristiques d'annihilation en fonction de la température (RT-900°C) mesurées sur le disque UO_2 implanté en iode à 8 MeV à la fluence de 1×10^{13} at.cm⁻². a) et b) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) et d) S en fonction de W . S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible (resp. fort) moment cinétique.

III.4.1.c.ii. Evolution de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} en fonction de la température

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'évolution de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} en fonction de la température de recuit. Nous avons sélectionné les trois énergies suivantes : 6, 12 et 24,5 keV, correspondant respectivement aux profondeurs de ± 65 , ± 187 et ± 650 nm. A ces profondeurs dans l' UO_2 , nous avons déterminé grâce aux calculs SRIM les dpa induits par les ions iode et ainsi que le pourcentage atomique de l'iode, l'ensemble des valeurs ont été regroupées dans le **Tableau III.8**.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

E_{e^+} (keV)	Z_{mov} (nm)	Basse fluence : 1×10^{13} at.cm ⁻²		Haute fluence : 5×10^{15} at.cm ⁻²	
		dpa	[I] (%at.) $\times 10^{-6}$	dpa	[I] (%at.) $\times 10^{-3}$
6	58	0,014	2,5	7,1	1,3
12	187	0,015	5		
24,5	630	0,022	20		

Tableau III.8 : Les déplacements par atomes induits et les concentrations atomiques des ions iode dans les zones sondées par des positons de 6, 12 et 24,5 keV, dans le cas de l'implantation iode 8 MeV à faible fluence.

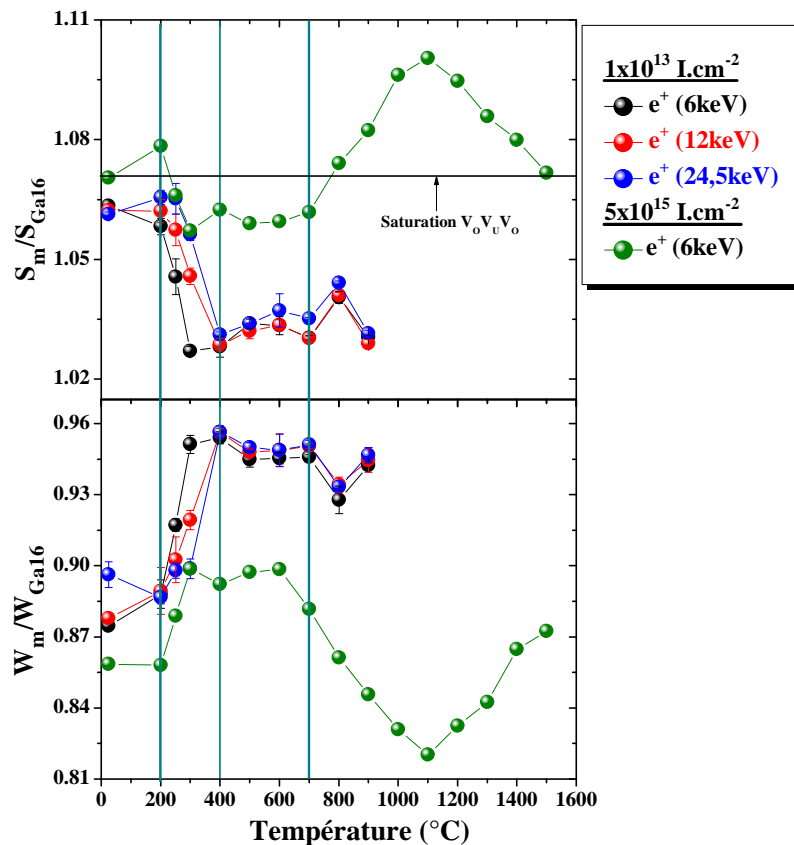


Figure III.18 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6, 12 et 24,5 keV en fonction de la température de recuit pour le disque implanté iode 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm⁻². L'évolution de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} des positons de 6 keV dans le cas de l'implantation iode à la haute fluence.

L'évolution de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} (voir **Figure III.18**) avec la température n'est pas monotone, nous pouvons constater la présence des mêmes stades de recuit pour les deux fluences à des températures inférieures ou égales à 700°C. Au-delà de 700°C, les évolutions vont dans le même sens mais s'arrêtent à des points différents. Pour la basse et pour la haute fluence nous enregistrons respectivement un pic à 800°C pour la première et 1100°C pour la seconde. Enfin, un dernier stade de recuit apparaît après le pic. Il faut souligner, que pour les 3 énergies des positons i.e. les différentes profondeurs sondées, les valeurs des caractéristiques d'annihilation S et W de la basse fluence sont très proches pour les trois

énergies 6, 12 et 24,5 keV et elles restent respectivement inférieures et supérieures à celles enregistrées sur la haute fluence.

III.4.1.c.iii. Discussions sur l'effet de la fluence

Les résultats des données d'élargissement Doppler montrent que la fluence d'implantation ne modifie pas considérablement les températures d'apparition des stades de recuit des défauts lacunaires. En effet, pour les deux fluences nous avons constaté une baisse de la concentration des défauts entre 200°C et 400°C, et une évolution des défauts à partir de 700°C. Une différence a été seulement observée à partir de 800°C où les caractéristiques d'annihilations n'évoluent pas dans le même sens pour les deux disques. Les résultats obtenus sur la basse fluence renforcent les hypothèses de la recombinaison des interstitiels d'oxygène entre 200 et 400°C et la migration des lacunes à partir de 700°C.

Pour chaque température de recuit, les valeurs de S (resp W) enregistrées sur le disque implanté à 5×10^{15} at.cm⁻² sont plus importantes (resp plus faibles) en comparaison à la basse fluence. Cette différence est due certainement à l'écart des doses d'endommagement induites après l'implantation des deux échantillons. Les résultats des simulations SRIM corroborent cette hypothèse et donnent un nombre de dpa pour la haute fluence 320 fois (voir **Tableau III.8**) supérieure par rapport à la basse fluence. Pour le disque implanté à 5×10^{15} at.cm⁻², l'évolution des caractéristiques d'annihilation entre 700°C et 1100°C pouvaient s'interpréter comme l'agglomération des défauts simples et/ou de défauts de Schottky pour former des amas lacunaires. Il semble donc qu'à basse fluence, entre le recuit à 700°C et le recuit à 800°C (voir **Figure III.18**), un mécanisme d'agglomération des lacunes s'opère dans l'échantillon, générant ainsi des défauts de taille plus importante que ceux induits par l'implantation. Néanmoins, ce mécanisme d'agglomération reste limité et s'arrête à 800°C car la concentration de défaut initiale est faible et que les lacunes sont trop éloignées entre elles pour s'agglomérer, ce qui favorise par conséquent leurs migrations et leurs éliminations dans les joints de grains ou à la surface. Ce comportement est observé dans le cas de l'implantation hélium (voir **Chapitre 4**).

III.4.1.d. Résumé

L'étude de l'évolution des caractéristiques d'annihilations de positons dans des UO₂ implantés iode, ont permis de mettre en évidence plusieurs stades de recuit des défauts lacunaires. Pour des recuits entre 25 et 400°C la concentration des défauts de Schottky créés durant les implantations aux ions iode diminue quelle que soit la fluence d'implantation. La recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène semble être l'hypothèse la plus plausible pour expliquer cette diminution. De 400°C à 700°C les caractéristiques d'annihilation de positons S et W n'évoluent plus ce qui suggère que les défauts lacunaires ne changent pas.

A partir de 700°C, des gros défauts commencent à se former et leur taille et/ou nombre augmente en fonction de la température de recuit et de la fluence d'implantation. En effet,

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

dans le cas de la basse fluence l'évolution des défauts lacunaires s'arrête à 800°C alors qu'elle continue jusqu'à 1100°C pour la haute fluence. Cet écart entre les deux fluences peut être lié à la concentration de défauts qui peut être mobilisée pour former de gros défauts. Ainsi à basse fluence la probabilité de l'élimination des défauts dans les joints de grains et à la surface peut être plus importante que celle de l'agglomération de ces défauts, alors que à haute fluence et en augmentant la dose en dpa l'agglomération est favorisée.

Au-delà de 800°C pour la basse fluence et 1100°C pour la haute fluence, une diminution de la concentration de défauts a été constatée. Les amas lacunaires formés peuvent, soit se dissocier ce qui diminue par conséquent leur concentration, soit être décorés par les ions iode ce qui réduit leur volume libre. Pour la haute fluence, entre 700°C et 1500°C nous avons constaté que la fraction d'annihilation de faible moment S des positons augmente en fonction de la profondeur analysée. Ceci est dû à l'augmentation de la dose d'endommagement et à l'éloignement de la surface qui favorise l'agglomération des défauts de leur élimination.

Pour la basse fluence, tous les points $S(W)$ sont positionnés sur la droite D_e caractéristique d'annihilation dans les défauts de Schottky. En revanche, pour des températures de recuit supérieure à 800°C, la plupart des points $S(W)$ du disque implanté à haute fluence sont sur un segment de droite D qui est un prolongement au-delà de D_e . Ce comportement nous laisse penser que des positons sont piégés dans des amas lacunaires plus gros que les défauts de Schottky.

En perspectives, il serait intéressant de réaliser des mesures de temps de vie des positons sur des disques implantés iode à haute fluence et recuit à différentes températures. Les calculs des caractéristiques d'annihilation S et W , à l'aide de la méthode *ab initio*, devraient apporter des informations cruciales sur la nature des amas lacunaires. Enfin, La microscopie électronique en transmission (MET) et la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) pourraient respectivement nous informer sur l'éventuelle précipitation des atomes iode et déterminer l'environnement local du gaz en fonction de la température.

III.4.2. Evolution des défauts induits par krypton

Dans la [section III.3](#), les mesures PAS réalisées sur un disque UO₂ tel que implanté avec des ions krypton d'énergie de 3,5 MeV à une fluence de 3×10^{16} at.cm⁻² révèlent la présence d'un mélange de défauts de Schottky et de gros défauts lacunaires. Les mêmes mesures montrent également que la distribution de ces défauts n'est pas homogène en fonction de la profondeur analysée par les positons et suggèrent un piégeage du krypton dans les défauts lacunaires.

Le travail expérimental présenté ici s'est orienté vers l'étude de l'évolution de ces défauts lacunaires en fonction des conditions d'implantations et de recuits thermiques (voir le [Tableau III.9](#)). En explorant une certaine gamme de conditions expérimentales, cette étude a pour but de comprendre le rôle de chaque paramètre d'implantation et de traitement thermique, sur le comportement du krypton et des défauts qu'il induit dans le dioxyde d'uranium. Dans un premier temps, l'effet de la température de recuit a été étudié sur des disques implantés à la même énergie et à la même fluence (3,5 MeV ; 3×10^{16} at.cm⁻²). Dans un second temps, nous avons exploré l'influence de la durée de recuit sur deux échantillons implantés dans les mêmes conditions. La troisième section traite du rôle de la concentration des ions krypton sur le comportement des positons dans les disques UO₂.

Nom des disques	Energie (MeV)	Fluence (at.cm ⁻²)	T de recuit (°C)	Rp (µm)	dpa (max)	C _{max} (%at.)
Ech 2	3,5	3×10^{16}	1000-12h	0,95	68	0,52
Ech 3	3,5	3×10^{16}	1400-4h	0,95	68	0,52
Ech 5	4	5×10^{15}	1400-2h	1,1	11	0,082
Ech 8	4	5×10^{15}	1500-2h	1,1	11	0,082
Ech 6	4	1×10^{16}	1500-2h	1,1	22	0,16
Ech 7	4	1×10^{16}	1500-12h	1,1	22	0,16

Tableau III.9 : Récapitulatif des conditions de recuits des UO₂ après les implantations des ions krypton.

Comme nous pouvons le constater sur le [Tableau III.9](#), les implantations des ions krypton dans le dioxyde d'uranium ont été réalisées à deux énergies différentes à savoir 3,5 MeV et 4 MeV. Avant de présenter les résultats des mesures PAS et de les discuter, nous avons effectué une comparaison des profils d'implantations, des doses d'endommagement et des énergies des PKA pour les deux énergies des ions incidents.

Les implantations avec des ions krypton 3,5 MeV et 4 MeV dans le dioxyde d'uranium donnent selon SRIM pour la même fluence (3×10^{16} at.cm⁻²) des pics de concentration à des profondeurs respectivement de 1,04 µm et 1,2 µm, et des doses d'endommagement maximales à 0,8 µm pour la première énergie et à 0,86 µm pour la deuxième. Ainsi, nous avons un décalage de 160 nm pour le profil d'implantation du krypton et de 60 nm pour le maximum de doses d'endommagement entre les deux énergies. D'après la [Figure III.19.b](#), 90 % des positons d'énergie de 25 keV s'implantent entre 0,2 et 1,2 µm dans

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

l'UO₂. Sur cette couche les calculs SRIM prévoient une dose d'endommagement moyenne de 52,4 dpa pour des implantations de Kr à 3,5 MeV et 53,9 dpa pour 4 MeV, donc nous avons un écart d'environ de 3 % entre les deux énergies. Le rapport krypton sur dpa, représenté sur la **Figure III.20**, montre une évolution similaire de la surface jusqu'à 0,8 μm de profondeur pour les deux énergies. Les calculs des énergies des PKA donnent des P_{1/2} très proches pour les deux énergies environ 240 eV pour 3,5 MeV et 248 eV pour 4 MeV (voir **Tableau III.5**). Cette comparaison permet de dire que la différence entre les deux énergies est négligeable et probablement non quantifiable par les mesures PAS. Néanmoins, il faut noter que les implantations avec des ions Kr de 4 MeV ont été effectuées pour des fluences plus faibles que pour les implantations à 3,5 MeV, les effets de fluences pourront donc être étudiés.

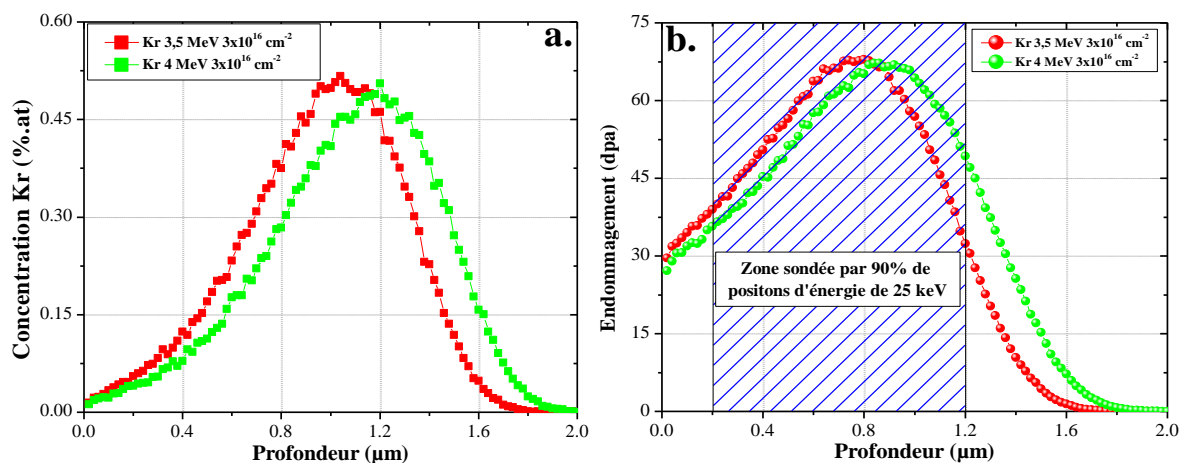


Figure III.19 : Profils d'implantation et de d'endommagements (dpa) des ions krypton d'énergie 3,5 et 4 MeV dans le dioxyde d'uranium simulés à l'aide du logiciel SRIM pour la même fluence de 3×10^{16} at.cm⁻².

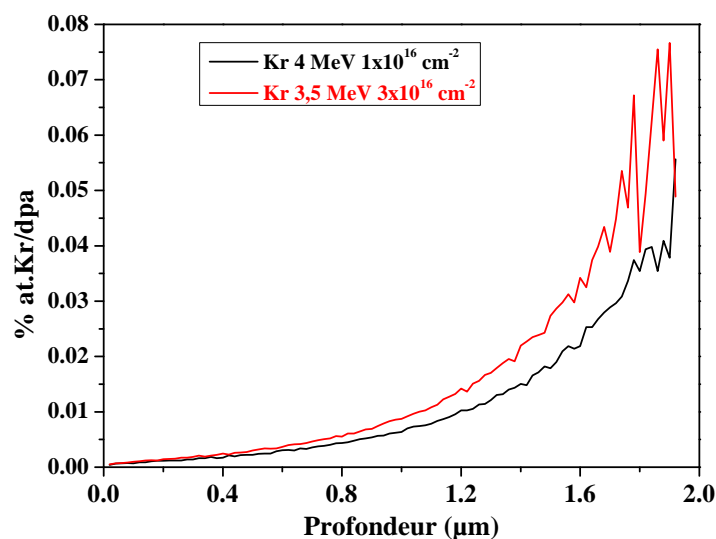


Figure III.20 : Rapport concentration atomique sur les dpa induits par les ions krypton d'énergie 3,5 et 4 MeV dans le dioxyde d'uranium respectivement à des fluences de 3×10^{16} at.cm⁻² et 1×10^{15} at.cm⁻².

III.4.2.a. Effet de la température de recuit

Dans cette étude, trois échantillons UO_2 ont été implantés avec des ions Krypton d'énergie de 3,5 MeV à une fluence de 3×10^{16} at.cm⁻² et ensuite deux d'entre eux ont été recuits sous Ar/H₂ à des températures différentes 1000°C et 1400°C, durant 12 heures pour le premier et 4 heures pour le deuxième. L'identification des caractéristiques d'annihilation par PAS s'est faite à l'aide de faisceaux de positons lents du CEMHTI/CNRS d'Orléans. Nous avons comparé le comportement des positons dans l'échantillon tel qu'implanté, recuit à des températures citées ci-dessus, et l'échantillon implanté hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} at.cm⁻². Tous les résultats obtenus sont normalisés par rapport aux caractéristiques d'annihilation mesurées dans la référence Ga16. Il faut noter que toutes les mesures PAS ont été effectuées à température ambiante et les résultats S(E) et S(W) ont été représentés sur la **Figure III.21**.

III.4.2.a.i. Evolution de S en fonction de E

L'analyse globale des courbes S(E) et W(E), représentées sur la **Figure III.21.a** et **Figure III.21.b**, révèle que pour les deux disques, les caractéristiques d'annihilation mesurées à toutes les profondeurs évoluent en fonction de la température. Après recuit à 1000°C et à 1400°C, les valeurs de S(E) (resp. W(E)) des deux disques augmentent (resp. diminuent) rapidement pour les énergies supérieures à 0,5 keV et atteignent des valeurs maximales (resp. minimales) à 4 keV pour une profondeur moyenne d'implantation de positons de 30 nm. A cette énergie les caractéristiques d'annihilations sont : S= 1,2503 et W= 0,6633 pour le recuit à 1000°C, et S= 1,391 et W= 0,607 pour le recuit à 1400°C. Ensuite, S (respectivement W) décroît (croît) lentement jusqu'à 25 keV. Pour ces deux températures, S (E) et W(E) restent respectivement au-dessus et au-dessous de la saturation de piégeage de positons dans les défauts de Schottky.

III.4.2.a.ii. Evolution de S en fonction de W

Les courbes S en fonction de W montrent une évolution différente et complexe pour les deux disques. En effet, le comportement des positons dépend à la fois de la température de recuit et de la profondeur analysée par les positons. Pour gagner en lisibilité, nous avons tracé séparément l'évolution de S en fonction de W pour les énergies allant de 1 à 5 keV et de 5,5 à 25 keV, et les résultats sont représentés sur les **Figure III.21.c** et **Figure III.21.d**. Nous pouvons remarquer que les points S (W) des disques ne se situent pas au même endroit sur la figure, indiquant des évolutions de la distribution des défauts lacunaires détectés. Notons également, l'apparition d'un nouveau segment de droite, noté **D'**, qui a été observé pour la première fois dans le cas de l' UO_2 .

Energies de 0,5 à 5 keV

Pour le disque recuit à 1000°C : les points (S, W) mesurés pour les énergies allant de 0,5 à 1 keV sont situés au-dessous de la droite **D** caractéristique des défauts de Schottky ou des gros défauts. Pour les énergies de 1 à 5 keV, les points se dirigent suivant **D₁** vers la droite

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

D'sans l'atteindre. Ils forment un amas autour du barycentre qui se situe très largement en dessous de D'.

Pour le disque recuit à 1400°C : les points (S, W), correspondant aux énergies 0,5 et 1 keV, sont positionnés sur la droite **D** dans le prolongement du segment de droite **D_{e-}** au-dessus du point de saturation. De 1 à 2 keV, les points S (W) s'écartent de la droite **D** pour atteindre **D'**. De 2 à 5 keV, les points évoluent suivant la droite **D'**, de pente R=0,986 qui passe par le point réseau.

Energies de 5,5 à 25 keV

Pour les deux disques recuits à 1000°C et 1400°C, les points S (W) reviennent sur la droite **D** en suivant le même segment, noté **D''**.

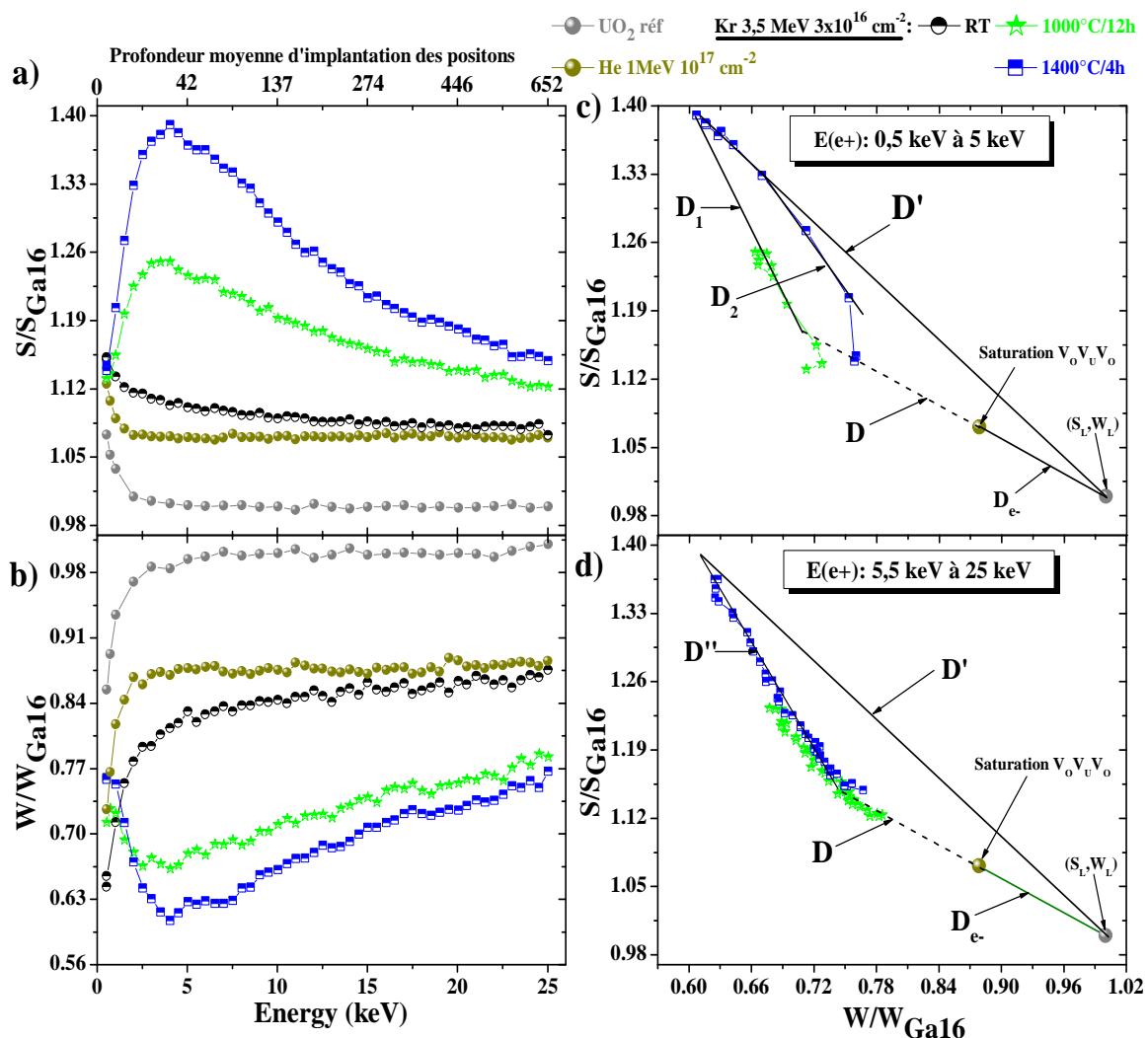


Figure III.21 : Caractéristiques d'annihilation des échantillons UO_2 implantés krypton 3,5 MeV à une fluence $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit sous Ar/H_2 à différentes températures. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible (resp. fort) moment cinétique.

III.4.2.a.iii. Discussions sur l'évolution en température des défauts induits par Kr

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des défauts lacunaires induits par les ions krypton dans le dioxyde d'uranium en fonction de la température de recuit. La spectroscopie d'annihilation de positons montre que les défauts lacunaires (défauts de Schottky + gros défauts), sondés préalablement sur un disque UO_2 tel qu'implanté krypton 3,5 MeV à la fluence $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ (voir [section III.3](#)), ont largement évolué vers des défauts de volume plus gros. Les deux phénomènes, correspondant à la précipitation de gaz krypton sous forme de bulle et l'agglomération des lacunes, sont certainement responsables de ce changement. La taille de ces défauts change en fonction de la température de recuit et de la profondeur analysée par les positons. Nous soulignons que ces défauts n'ont pas été sondés dans le cas des disques UO_2 implantés aux ions iode et recuits à des températures allant jusqu'à 1500°C (voir [section III.4.1](#)).

Nature des défauts

Après recuit des disques UO_2 implanté krypton, les points S(W) (voir [Figure III.21.b](#) et la [Figure III.21.c](#)) se dirigent vers une nouvelle droite notée **D'**. Cette dernière, qui passe par l'état initial des échantillons, a une pente plus forte que celle de la droite **D_e**. Ceci suggère que le volume libre des défauts détectés a largement augmenté après recuit thermique.

Les données disponibles dans la littérature permettent d'imaginer un scénario possible pour expliquer le comportement en température des défauts induits dans UO_2 par les implantations des ions krypton. Les calculs de dynamique moléculaire suggèrent que pendant l'irradiation, des nanocavités sont créées [11;13;21] dans lesquelles le krypton s'incorpore pour former des bulles. La formation de ces nanocavités a été confirmée par les calculs des PKA à l'aide des simulations SRIM (voir [section III.2.2](#)). D'après les résultats de la microscopie électronique à transmission et de la Spectroscopie d'absorption des rayons X, obtenus par A. Michel et al. [17;27] sur des disques UO_2 massifs, implantés aux ions krypton d'énergie de 4 MeV et à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$, le krypton s'agrège sous forme de bulles (voir [Figure III.9](#)). Les bulles de krypton formées à température ambiante sont hautement pressurisées (environ 5,7 GPa) [17]. Après recuit des échantillons entre 600 et 1500°C , une dépressurisation des bulles est observée (environ 3,5 GPa à 1000°C et 2,3 GPa à 1400°C) [17]. En effet, la taille des bulles augmente avec la température, la teneur en impuretés Kr et la présence de défauts d'implantation. Le couplage de la MET et de la SAX a permis de montrer, quelque soit la température de recuit, que les petites bulles (de tailles nanométriques), réparties de manière uniforme dans les échantillons, grossissent par capture d'atomes Kr dissouts dans la matrice. En revanche, les grosses bulles (de la dizaine de nanomètres), observées dans les 100 premiers nanomètres de l'échantillon, grossissent par capture de lacunes. La capture de lacunes augmentera considérablement le volume libre des bulles et diminuera leur pression. D'après les auteurs, les bulles de diamètre supérieur à 2 nm, contenant que très peu de gaz krypton, sont situées à proximité des joints de grain et la surface des disques où un apport en lacunes est considérable.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

La confrontation de nos résultats à ceux de la littérature vient d'étayer l'hypothèse de piégeage des positons dans des défauts avec un volume libre très important. Par conséquent, la droite **D'**, déterminée dans le cadre de notre étude, est probablement une caractéristique d'annihilation de positons dans des bulles de gaz où la concentration des atomes krypton est très faible. Cette droite **D'** est une nouvelle référence qu'on utilisera dans la suite de cette étude.

Taille et concentration des défauts en profondeur

Les données DB-PAS, obtenues sur les deux disques recuits, montrent également que le volume libre des bulles évolue en nombre et en taille en fonction de la température de recuit et aussi de la profondeur sondée par les positons. Les courbes S(E) et W(E) affichent respectivement un pic et une vallée pour les positons de 4 keV (voir [Figure III.21.a](#) et [Figure III.21.b](#)), suggérant une distribution hétérogène des défauts en profondeur.

Pour le recuit à 1400°C : les points S(W) (voir [Figure III.21.c](#)) des positons d'énergie supérieure à 0,5 keV évoluent suivant un segment de droite D_2 , indiquant que le volume libre des bulles augmente et atteint une valeur maximale pour les positons de 3 keV. Entre 3 et 5 keV, le volume libre des bulles ne grossit pas et leur nombre en revanche augmente. Au-delà de 5 keV, la taille des bulles diminue à nouveau et à 25 keV une faible fraction de positons sonde la présence des défauts de Schottky.

Pour le recuit à 1000°C : l'évolution du volume libre des bulles dans ce disque va dans le même sens que celle du recuit à 1400°C i.e. les gros volumes ont été sondés par les positons d'énergie de 4 keV. Cependant, la taille des bulles détectée sur ce disque reste au-dessous de celle observée à 1400°C, car les points S(W) n'atteignent pas la droite **D'**.

Cette évolution de la taille des bulles en fonction de la profondeur dans les deux disques est régie par la distribution des deux espèces : défauts lacunaires et impuretés Kr dans les échantillons. Un fort gradient des caractéristiques d'annihilation apparaît dans les premières centaines de nanomètres sous la surface. La représentation S(W) montre que ce gradient des caractéristiques d'annihilation est principalement dû à un gradient de la taille des défauts dans la zone de proche surface, des défauts de petite taille étant détectés en très proche surface et la taille des défauts augmentant avec la profondeur. Cette tendance est due au profil de défauts qui présente un gradient croissant vers la profondeur comme le montre les résultats des simulations SRIM. Au-delà de ces 100 nm la taille des bulles détectées commence à diminuer et les points S(W) se dirigent vers la droite **D**. Le déplacement des points S(W) en direction de l'état d'annihilations des positons dans les défauts de Schottky ou gros défauts pourrait provenir d'un remplissage des bulles par les atomes de krypton. Cette hypothèse de capture d'atome de krypton est renforcée par le calcul du rapport concentration krypton sur dpa (voir [Figure III.20](#)), qui montre un gradient croissant en fonction de la profondeur. De plus, les résultats XANES obtenus par A. Michel [17] sur des disques implantés avec des ions krypton d'énergie 4 MeV à la fluence 6×10^{16} at.cm⁻² (1 %at.) montrent qu'en fonction de la température, les petits agrégats formés après implantation avec 0,7 nm de diamètre et $1,1 \pm$

0,9 GPa de pression évoluent à 1400°C vers des diamètres de 1,9 nm et des pressions de $4,1 \pm 1,3$ GPa. L'auteur a expliqué cette évolution par la diffusion des atomes de krypton dissout et leur capture par les agrégats.

Finalement, la comparaison des deux disques, montre que la température de recuit a des conséquences sur l'évolution de la taille des défauts. A 1400°C les coefficients de diffusion des deux espèces (krypton, lacune) sont plus importants en comparaison à ceux de 1000°C. L'influence de la température s'observe sur toute la profondeur sondée par les positons.

III.4.2.b. Effet de la durée de recuit

L'évolution de la distribution des défauts, induits par krypton, en fonction de la durée de recuit des échantillons sera abordée dans ce paragraphe. Pour cela, deux disques UO₂ implantés aux ions Kr avec une énergie de 4 MeV à une fluence 1×10^{16} at.cm⁻² ont été mesurés après recuits sous Ar/H₂ à la même température (1500°C) mais avec des durées différentes, l'un a été recuit pendant 2 heures et l'autre durant 12 heures. Nous rappelons que les calculs SRIM (voir [Figure III.19](#)), réalisés pour les implantations des ions krypton dans ces conditions conduisent à une concentration au pic d'implantation d'environ 0,166 % at. de krypton, à un pic d'endommagement de 22 dpa et un Rp à 1,1 μm. Nous avons comparé le comportement des positons dans les échantillons recuits à des températures citées ci-dessus et l'échantillon implanté hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} at.cm⁻². Tous les résultats obtenus sont normalisés par rapport aux caractéristiques d'annihilation mesurées dans la référence Ga16. Le segment de droite **D'** définit dans la section précédente sera utilisée dans cette étude pour comparer les résultats.

III.4.2.b.i. Evolution de S en fonction de E

La [Figure III.22.a](#) représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons pour les deux disques UO₂ implantés dans les mêmes conditions et recuits à 1500°C pendant des durées différentes.

L'analyse globale des courbes montre que S (E) évolue de la même manière pour les deux échantillons, et dépasse le niveau de saturation de piégeage dans les défauts de Schottky pour les positons d'énergie comprise entre 2,5 et 25 keV. Nous avons enregistré une augmentation très abrupte de la fraction d'annihilation de faibles moments pour les énergies allant de 1 à 6 keV. Ensuite, S(E) augmente lentement jusqu'à 10,5 keV puis diminue jusqu'à 25 keV. Nous pouvons également constater que S(E) augmente avec la durée des recuits thermiques. Nous avons enregistré un $S_{\max} = 1,304$ pour une énergie de 9 keV dans le cas du recuit de 12 heures, et $S_{\max} = 1,245$ pour une énergie de 11,5 keV pour le recuit de 2 heures. Les deux énergies correspondent respectivement à une profondeur moyenne d'implantation des positons de 115 et 150 nm.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

III.4.2.b.ii. Evolution de S en fonction de W

La représentation de S en fonction de W (voir **Figure III.22.b**, **Figure III.22.c** et **Figure III.22.d**) montre pour les deux disques, que la quasi-totalité des points (S,W) sont au-dessus de la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. Les points des énergies supérieures à 1 keV évoluent, suivant des droites parallèles pour les deux disques, vers le segment **D'**, forment sur ce dernier un amas pour les énergies comprises entre 6,5 et 10 keV (voir **Figure III.22.c**), puis reviennent sur la droite **D** sans l'atteindre suivant la même droite. Notons que les points (S, W) du disque recuit durant deux heures sont au-dessous de ceux mesurés pour le recuit de 12 heures pour toutes les énergies.

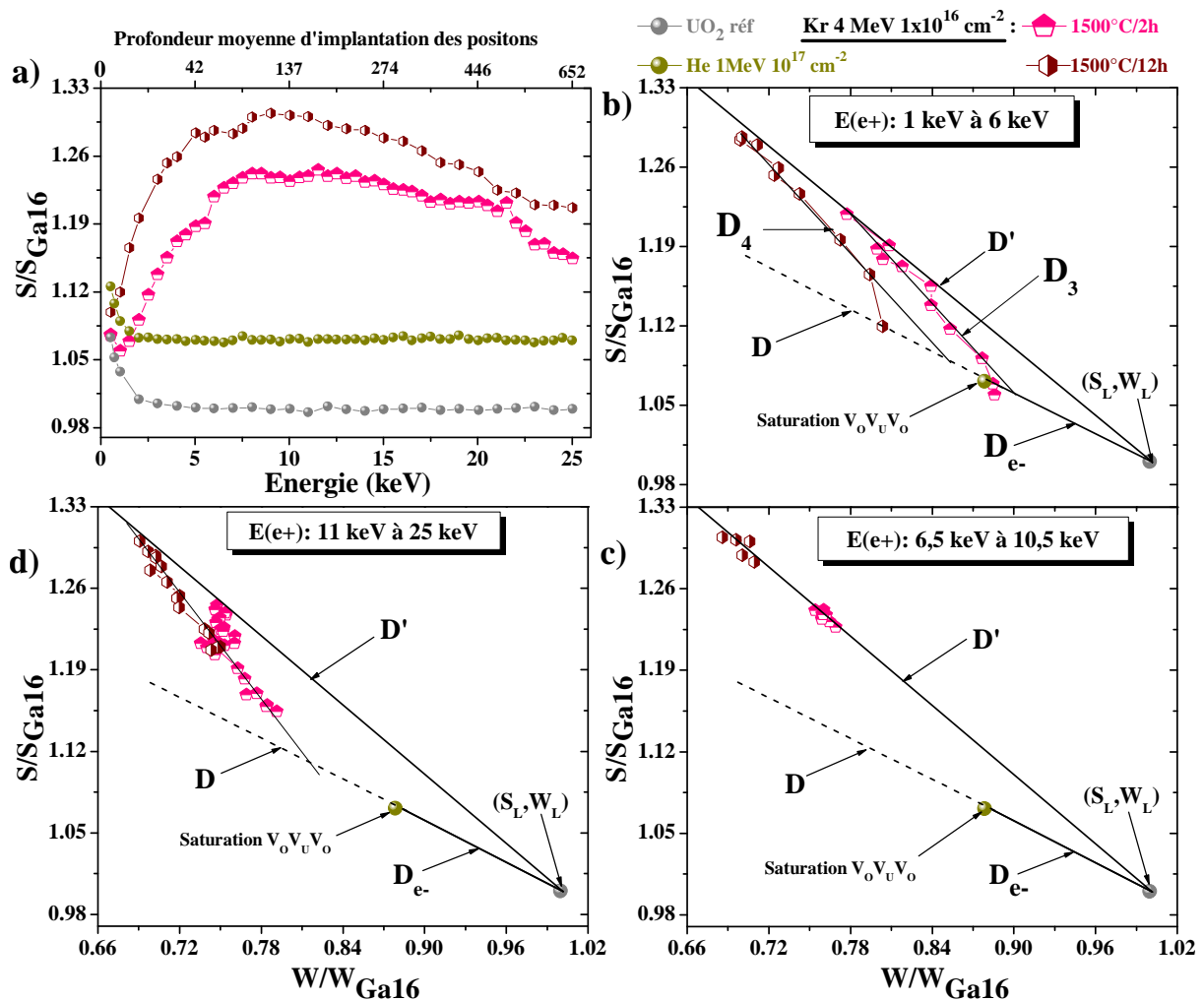


Figure III.22 : Caractéristiques d'annihilation des échantillons d' UO_2 implantés krypton 4 MeV à une fluence $1 \times 10^{16} at.cm^{-2}$ et recuit à 1500°C sous Ar/ H_2 à 2 et 12 heures. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible (resp. fort) moment cinétique.

III.4.2.b.iii. Discussions

Les résultats des mesures PAS montrent que la durée des recuits, effectués sur des disques UO_2 , implantés à la même fluence ($1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$) et à la même énergie (4 MeV), a des conséquences sur l'évolution de la taille et de la concentration des bulles. En effet, le profil $S(E)$ de l'échantillon recuit sur une durée de 12 heures est supérieur à celui mesuré après un recuit de 2 heures. L'influence de la durée de recuit s'observe sur toute l'épaisseur sondée par les positons.

Sur les deux disques recuits, nous avons enregistré trois états d'annihilation de positons différents. Dans la zone implantée (voir [Figure III.20.a](#)), le premier état apparaît pour les positons de faible énergie (inférieure à 6 keV) où la caractéristique $S(E)$ évolue rapidement, et un deuxième état est détecté pour des positons d'énergie supérieure à 6 keV et inférieure à 10,5 keV où $S(E)$ augmente légèrement en fonction de la profondeur, puis un dernier état est observé aux énergies supérieures à 11 keV où $S(E)$ diminue progressivement. Cette évolution des caractéristiques d'annihilation de la surface vers le volume permet de dire que la distribution en nombre des bulles en fonction de la profondeur n'est pas homogène. D'après les diagrammes $S(W)$ (voir [Figure III.22.b](#), [Figure III.22.c](#) et [Figure III.22.d](#)), les grosses bulles ont été sondées en proche surface des disques et elles atteignent une taille maximale à environ 150 nm de profondeur. Ensuite, ces grosses bulles augmentent seulement en nombre pour afficher une plus grande concentration à 400 nm. Enfin, la taille et la concentration des bulles diminuent progressivement en fonction de la profondeur analysée par les positons. Il faut rappeler que cette évolution de la taille et de la concentration des bulles en profondeur a été observée sur les disques implantés avec des ions Krypton d'énergie de 3,5 MeV à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuits à différentes températures (voir [section III.4.2.a](#)). La comparaison des diagrammes $S(W)$ des deux disques montrent que :

- ❑ **Entre 0 et 150 nm (premier état) :** le nombre et la taille des bulles sont plus importants dans le disque recuit à une durée de 12 heures. Les points $S(W)$ des deux disques évoluent suivant des segments de droite avec des pentes différentes. Le segment D_4 , correspondant au recuit d'une durée de 12 heures, a une pente plus élevée que D_3 , segment caractéristique d'annihilation dans le disque recuit durant 2 h.
- ❑ **Entre 150 et 400 nm (deuxième état) :** tous les points $S(W)$ des deux disques sont positionnés aux alentours de la droite D' , ce qui suggère que la taille des bulles est la même malgré des durées de recuit différentes. La concentration de bulle est plus importante dans le disque recuit pendant 12 heures par rapport à celui de 2 heures car l'agglomérat de points $S(W)$ du premier est au-dessus du deuxième.
- ❑ **Au-delà de 400 nm (troisième état) :** les points $S(W)$ des deux disques se situent entre les deux droites D' et D . Ce comportement indique que tous les positons sondent uniquement la présence des bulles. La distribution en taille et en concentration des bulles restent largement inférieure dans le disque recuit pendant 2 heures par rapport à une durée de recuit plus importante.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

Une telle différence entre les deux disques peut s'expliquer d'une part par la diffusion des atomes Kr qui peuvent être capturés par les agrégats ou relâchés en dehors des échantillons et d'autre part l'énergie apportée au matériau par un recuit d'une durée plus longue (12 h) qui permettra aux lacunes de diffuser sur de longue distance. D'après la loi d'Arrhenius (voir **Chapitre 1 p.27**) déterminée par A. Michel [17] dans l' UO_2 , un recuit de 2 h à 1500°C entraîne la diffusion des atomes Kr sur une distance de 7,11 nm. Après un recuit de 12 h à la même température, le krypton peut parcourir jusqu'à 17,4 nm dans l'échantillon. La diffusion d'un atome de krypton est certainement accompagnée par une libération d'un défaut lacunaire. Alors, on s'attend à ce que le nombre de lacunes capturées par les bulles présentes dans le disque recuit sera nettement supérieur pour le recuit de 12 h par rapport à celui de seulement 2 h. Cela explique les différences observées par les positons entre les deux disques.

III.4.2.c. Effet de la fluence d'implantation

Dans ce chapitre l'effet de la fluence de krypton sera exploré. En effet, des implantations aux ions Kr de 4 MeV dans deux disques UO_2 à deux fluences différentes $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ ont été réalisées. Ces échantillons ont été recuits par la suite sous Ar/H_2 à la température 1500°C pendant 2 heures. Nous avons comparé le comportement des positons dans les échantillons recuits à des températures citées ci-dessus et l'échantillon implanté hélium d'énergie de 1 MeV à une fluence de $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. Tous les résultats obtenus sont normalisés par rapport aux caractéristiques d'annihilation mesurées dans la référence Ga16.

III.4.2.c.i. Evolution de S en de E

La **Figure III.23.a** représente les variations de S en fonction de l'énergie incidente des positons et de la profondeur analysée pour les deux disques UO_2 implantés à deux fluences $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuits dans les mêmes conditions à 1500°C sous Ar/H_2 pour une durée de 2 heures. Les caractéristiques d'annihilations de faibles moments S mesurées sur les deux disques varient en fonction de l'énergie des positons suivant trois régimes. Une croissance très rapide de S (E) dans les deux disques pour les énergies des positons supérieures à 1 keV et inférieure à 7 keV. Ensuite, les S(E) évoluent différemment pour les deux fluences de 7,5 keV jusqu'à 20 keV. En effet, au moment où une légère augmentation de S(E) est enregistrée pour la basse fluence, pour la haute fluence S(E) affiche d'abord un plateau entre 7,5 keV et 13,5 keV puis une petite diminution jusqu'à 20 keV. A partir de cette dernière énergie, S(E) décroît pour les deux fluences jusqu'à 25 keV. Le niveau moyen de S tend à augmenter, pour des énergies allant de 1,5 keV à 20 keV, à mesure que la fluence augmente.

III.4.2.c.ii. Evolution de S en fonction de W

Les points (S,W) de trois gammes d'énergie, correspondants à [1,5-7,0] [7,5-15] [15,25], pour les deux fluences ont été tracés respectivement sur les **Figure III.23.b**, **Figure III.23.c** et **Figure III.23.d**. Les points caractéristiques des énergies supérieures à 1,5 keV

Evolution thermique des défauts lacunaires

évoluent de **D**, suivant la même droite pour les deux disques, pour atteindre à 5 keV le segment **D'**. Au-delà de 5 keV jusqu'à 7 keV, les points évoluent mais restent sur **D'**. Entre 7,5 keV et 13,5 keV, un amas de points se forment autour de **D'**. Notons que l'amas de points enregistré sur le disque implanté 1×10^{16} at.cm⁻² est au-dessus de celui implanté à 5×10^{15} at.cm⁻² recuit pendant 2 heures pour toutes les énergies. A partir de 13,5 keV, les points S (**W**) des deux disques reviennent vers **D** sans l'atteindre.

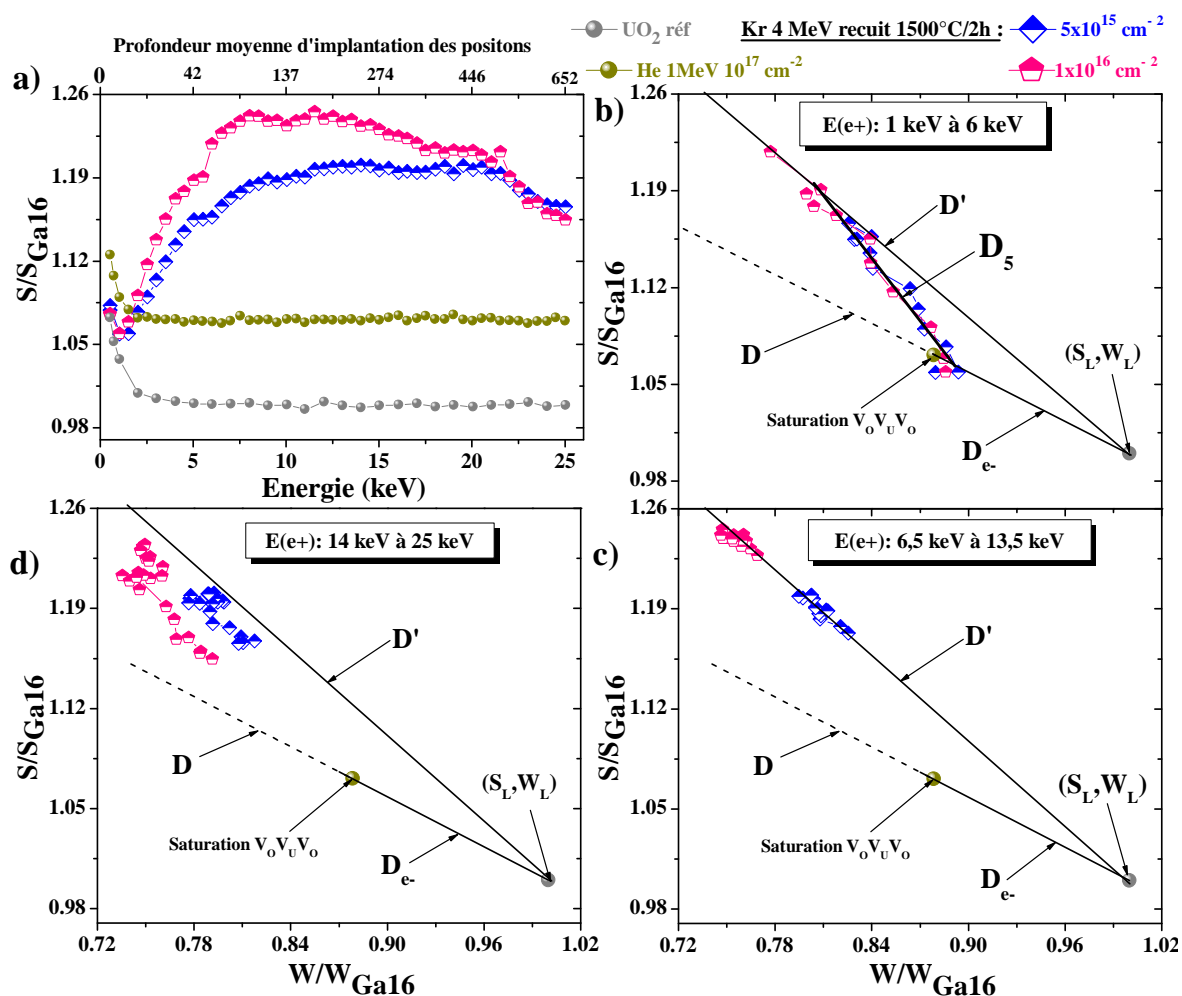


Figure III.23 : Caractéristiques d'annihilation des échantillons d'UO₂ implantés krypton 4 MeV à deux fluences différentes 5×10^{15} et 1×10^{16} at.cm⁻² et recuit à 1500°C/2h/Ar/H₂. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e⁺/e⁻ de faible (resp. fort) moment cinétique.

III.4.2.c.iii. Discussions

L'effet de la fluence d'implantation sur l'évolution des défauts est mis en évidence sur la **Figure III.23.a** qui présente les valeurs de S en fonction de l'énergie des positons pour les deux disques UO₂, implantés aux ions Kr de 4 MeV à 5×10^{15} at.cm⁻² et 1×10^{16} at.cm⁻² puis recuits dans les mêmes conditions à 1500°C sous Ar/H₂ avec une durée de 2 heures.

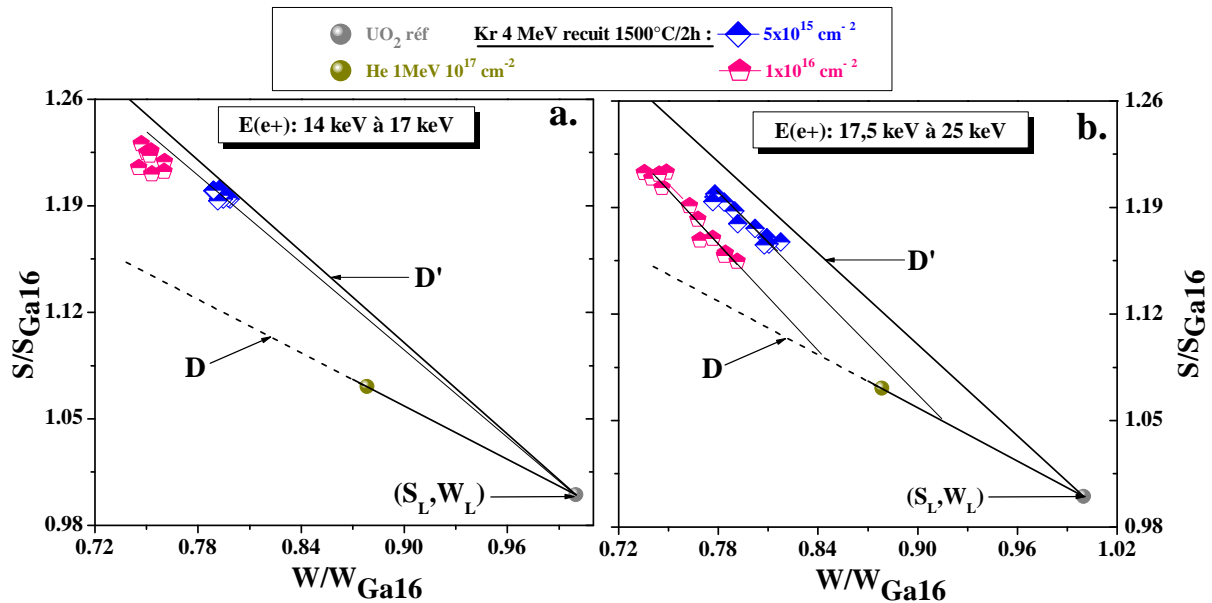


Figure III.24 : Caractéristiques d'annihilation $S(W)$ des échantillons d' UO_2 implantés krypton 4 MeV à deux fluences différentes 5×10^{15} et $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à $1500^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{Ar}/\text{H}_2$. a) entre 14 et 17 keV. b) Entre 17,5 et 25 keV.

Pour les deux fluences nous avons enregistré un changement de la nature des défauts dès les premières dizaines de nanomètres sous la surface. Les positons d'énergie inférieure à 2 keV sondent uniquement la présence des défauts de Schottky. A partir de 2 keV, la nature des défauts change et nous détectons des bulles avec une taille qui augmentent en fonction de la profondeur et qui atteint le maximum à 6 keV. En effet, nous pouvons voir sur la [Figure III.23.b](#) que les points $S(W)$ des deux fluences évoluent suivant le même segment de droite, noté D_5 , ce qui indique que la distribution en taille des bulles est quasi identique pour les deux disques. Néanmoins, la [Figure III.23.a](#) montre que $S(E)$ de la faible fluence est plus faible que $S(E)$ de la forte fluence, ce qui suggère a priori que la proportion bulles / défauts de Schottky est différente. Au-delà de 6 keV et jusqu'à 13,5 keV (voir [Figure III.23.c](#)), tous les points $S(W)$ mesurés sur les disques sont situés sur la droite D' et notons que l'amas de points enregistré sur le disque implanté $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ est au-dessus de celui implanté à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Ces faits suggèrent que la taille des bulles semble être identique pour les deux fluences par contre leur concentration augmente en fonction de la profondeur analysée et de la fluence de krypton implantée. A partir de 14 keV, le comportement des défauts détectés change à nouveau et les caractéristiques $S(W)$ sont au-dessous de la droite D' , ce qui se traduit par une baisse du volume libre des bulles détectées. Pour se rendre compte des différences d'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la fluence, l'évolution du paramètre S en fonction de W pour deux gammes d'énergie [14-17] et [17,5-25] a été tracée sur la [Figure III.24](#). Entre 14 et 17 keV, les points $S(W)$ des deux disques ne sont plus sur la même ligne et un écart entre les deux est nettement visible pour les positons d'énergie allant de 17,5 à 25 keV. En effet, les points ($S : 17,5-25\text{keV}$; $W : 17,5-25\text{keV}$) de la haute fluence (voir [Figure III.24.b](#)) évoluent suivant un segment de droite qui est au-dessous de celui de la de la basse fluence. Cette analyse permet d'affirmer que la taille apparente des

bulles détectées est plus faible dans le disque implanté à haute fluence et que la concentration de ces bulles peut être plus importante par rapport à la basse fluence. Cela peut être dû à la concentration de Kr piégée dans ces bulles qui peut être supérieure pour la plus haute fluence.

III.4.2.d. Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des défauts lacunaires induits par les ions krypton dans le dioxyde d'uranium après traitement thermique. L'effet de la température et de la durée de recuit et ainsi que la fluence d'implantation du krypton ont été explorés et les résultats expérimentaux révèlent des changements de la taille et de la concentration des défauts.

La spectroscopie d'annihilation de positons montre que les défauts lacunaires (défauts de Schottky + gros défauts), sondés sur un disque UO_2 tel qu'implanté krypton, ont largement évolué vers des défauts de volume plus gros après recuit. Une nouvelle droite, notée **D'**, a été déterminé dans le cadre de cette étude. Cette droite **D'**, qui est probablement une caractéristique d'annihilation de positons dans des bulles de taille nanométrique, est une nouvelle référence qui sera utilisée dans des mesures PAS ultérieurement. Des grosses bulles ont été sondées dans les 100 premiers nanomètres des disques et d'autre plus petites qui sont présentes en très proche surface et aussi de façon notable en profondeur dans les échantillons. Les deux mécanismes, correspondant à la capture de gaz krypton et la capture des lacunes, sont certainement responsables de cette évolution de taille de bulle en fonction de la profondeur. Il semble que certaines bulles grossissent par capture d'atomes Kr dissouts dans la matrice, ce qui augmentera leur pression interne, et d'autres par capture de lacunes en engendrant un grossissement de leur volume libre. Il en résulte un volume libre apparent différent qui peut être distingué par les positons.

La comparaison de deux disques implantés à la même énergie et à la même fluence, montre que la température de recuit a des conséquences sur l'évolution de la taille des défauts. L'influence de la température s'observe sur toute la profondeur sondée par les positons. Les résultats des mesures PAS montrent aussi que la durée des recuits, effectués sur des disques UO_2 , implantés à la même fluence (1×10^{16} at.cm⁻²) et à la même énergie (4 MeV), a également des conséquences sur l'évolution de la taille et de la concentration des bulles. L'effet de la fluence d'implantation sur l'évolution des défauts est mis en évidence dans la dernière partie de cette étude. Deux disques UO_2 , implantés aux ions Kr de 4 MeV à 5×10^{15} at.cm⁻² et 1×10^{16} at.cm⁻² ont été recuits dans les mêmes conditions à 1500°C sous Ar/H₂ avec une durée de 2 heures. Les résultats ont permis d'affirmer que la taille des bulles est identique pour une profondeur/épaisseur analysée par les positons d'énergie inférieure à 14 keV. Au-delà de cette profondeur, les grosses bulles ont été constatées sur le disque implanté à faible fluence. Par contre, la concentration des bulles est plus importante dans le disque implanté à haute fluence et sur toute la profondeur sondée par les positons confirmant le rôle important du rapport Kr/dpa sur la taille et le contenu en atomes de Kr des bulles.

Défauts lacunaires induits par irradiations aux ions lourds

En termes de perspectives, il serait intéressant d'abord de réaliser des mesures de temps de vie des positons sur ces disques, qui devraient apporter des informations cruciales sur la nature de ces gros défauts. Nous pourrions également poursuivre l'étude de l'évolution des défauts lacunaires en minimisant la concentration de gaz krypton et de défauts lacunaires induits par des implantations à faibles fluences associées à de hautes énergies. L'effet de la température et de la durée de recuit sur les stades d'évolution des défauts doit être exploré en effectuant des traitements thermiques à des températures inférieures à 1000°C avec des temps de recuit qui peuvent varier de quelques minutes jusqu'à quelques heures. Ces études pourraient permettre de sonder et suivre les mécanismes qui conduisent à la formation des bulles de Kr.

III.5. Conclusions du chapitre

Dans ce travail, nous avons effectué une étude des défauts lacunaires générés par l'implantation de krypton et d'iode dans le dioxyde d'uranium polycristallin et de leurs stades d'évolution en fonction de la température. Cette étude est réalisée pour connaître le comportement sous irradiation de ce matériau, considéré comme le combustible le plus utilisé dans les centrales nucléaires actuelles et qui fera partie de ceux de la quatrième génération. Ce travail a montré les rôles importants que peuvent jouer les défauts lacunaires et la présence des impuretés comme les gaz de fission dans l'évolution du matériau UO_2 .

Dans la première partie, l'étude de la qualité des échantillons UO_2 vierges (polycristallins et monocristallins) a été réalisée. Des caractérisations par microscopie électronique à balayage ont révélées une microstructure bien définie avec des grains relativement gros de taille moyenne $\approx 18 \mu\text{m}$. La spectroscopie d'annihilation de positons a été utilisée pour vérifier la qualité, dans le premier micron sous la surface, des échantillons polis et recuits à 1700°C pendant 24 h sous Ar/H_2 . Les caractérisations par cette technique ont permis de montrer que les conditions de préparation utilisées sont suffisantes pour pouvoir étudier les défauts lacunaires créés par les implantations aux ions légers ou lourds dans le dioxyde d'uranium.

Dans la deuxième partie, l'endommagement induit par une irradiation avec des ions iode de 8 MeV et krypton de 3,5 MeV a été étudié. L'analyse des défauts créés a été réalisée par PAS et a permis de mettre en évidence la détection de défauts de Schottky, uniquement, dans le cas des implantations iode à basse et haute fluence ($10^{13} \text{at.cm}^{-2}$ et $5 \times 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$). La distribution de ces défauts, détectés par les positons, en profondeur est homogène dans le cas de la basse fluence et affiche une homogénéité apparente pour la haute fluence. La concentration des défauts de Schottky augmente en fonction de la fluence d'implantation de l'iode et atteint la saturation de piégeage des positons dans ces défauts à la fluence $5 \times 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$. Dans le disque UO_2 implanté krypton à $3 \times 10^{16} \text{at.cm}^{-2}$, nous avons au moins deux états de piégeage des positons; le premier correspondrait au piégeage dans les défauts de Schottky et l'autre dans des défauts lacunaires plus gros. L'effet de la décoration du krypton dans les défauts peut expliquer l'hétérogénéité de leur distribution sondée en fonction de la profondeur par les positons.

La troisième et dernière partie a été consacrée à l'étude de l'évolution de la distribution en profondeur des défauts lacunaires induits par les implantations aux ions lourds (Kr,I) en fonction de la température de recuit et des conditions expérimentales.

Tout d'abord, l'étude de l'évolution des caractéristiques d'annihilations de positons dans des UO₂ implantés iode, ont permis de mettre en évidence plusieurs stades de recuit des défauts lacunaires. Le premier stade a été observé entre 25 et 400°C où la concentration des défauts de Schottky créés durant les implantations aux ions iode diminue quelle que soit la fluence d'implantation. La recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène semble être l'hypothèse la plus plausible pour expliquer cette diminution. Le deuxième stade est observé à partir de 700°C, où des gros défauts commencent à se former et leur taille et/ou nombre augmente en fonction de la température de recuit et de la fluence d'implantation. L'agglomération des défauts est probablement responsable de ce changement. Au-delà de 800°C pour la basse fluence et 1100°C pour la haute fluence, une diminution de la concentration de défauts a été constatée. Les amas lacunaires formés avant ces températures peuvent, soit se dissocier ce qui diminue par conséquent leur concentration, soit être décorés par les ions iode ce qui réduit leur volume libre.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température et de la durée de recuit et ainsi que de la fluence d'implantation du krypton sur l'évolution des défauts lacunaires. Les résultats expérimentaux révèlent des changements de la taille et de la concentration des défauts, en fonction des conditions expérimentales, sur toute la profondeur des échantillons étudiés. Les mesures PAS montrent que les défauts lacunaires ont largement évolué vers des défauts de volume plus gros. Une nouvelle droite, notée **D'**, probablement caractéristique d'annihilation de positons dans des bulles de gaz de taille nanométrique, a été mise en évidence. Des grosses bulles ont été sondées dans les 100 premiers nanomètres des disques et d'autre plus petites qui sont présentes en très proche surface et notamment en profondeur des échantillons. Les deux mécanismes, correspondant à la capture de gaz krypton et la capture des lacunes, sont certainement responsables de cette évolution. Il semble que certaines bulles grossissent par capture d'atomes Kr dissouts dans la matrice et d'autres par capture de lacunes. L'influence de la température et de la durée de recuit sur l'évolution de la taille et de la concentration des bulles s'observe sur toute la profondeur sondée par les positons dans les disques implantés respectivement à des fluences de 3×10^{16} at.cm⁻² et 1×10^{16} at.cm⁻².

III.6. Bibliographie

- [1] T. Petit, M. Freyss, P. Garcia, P. Martin, M. Ripert, J.P. Crocombette, F. Jollet, *J. Nucl. Mater.*, 320 (2003) 133.
- [2] B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, *Eur. Phys. J. B*, 69 (2009) 203.
- [3] R.W. Grimes, R.G.J. Ball, C.R.A. Catlow, *J. Phy & Chem. Sol.*, 53 (1992) 475.
- [4] S. Kashibe, K. Une, K. Nogita, *J. Nucl. Mater.*, 206 (1993) 22.
- [5] G. Brillant, F. Gupta, A. Pasturel, *J. Nucl. Mater.*, 412 (2011) 170.
- [6] H. Labrim, M.F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 3262.
- [7] I. Procházka, *Mater. Struc.*, 8 (2001) 55.
- [8] G. Jomard et al, *Plutonium-Futures*, The Science Keystone, Colorado, USA, September 19-23, 2010.
- [9] H. Labrim, "Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons", Thèse, Orléans, France, 2006.
- [10] J.F. Ziegler, U. Littmark, J.P. Biersack, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon, New York, 1985.
- [11] L. Van Brutzel, J.M. Delaye, D. Ghaleb, M. Rarivomanantsoa, *Phil. Mag.*, 83 (2003) 4083.
- [12] E. Balanzat and S. Bouffard, *Solid State Phenomena*, 30-31 (1993) 7.
- [13] G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, S. Maillard, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 269 (2011) 1727.
- [14] J.-P. Crocombette, *J. Nucl. Mater.*, 429 (2012) 70-77.
- [15] B. Dorado, "Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations", Thèse, Marseille, France, 2010.
- [16] J.P. Crocombette, *J. Nucl. Mater.*, 305 (2002) 29.
- [17] A. Michel, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium: mécanisme de diffusion, nucléation, grossissement de bulles", Thèse, Caen, France, 2011.
- [18] P. Martin, M. Ripert, G.I. Carlot, P. Parent, C. Laffon, *J. Nucl. Mater.*, 326 (2004) 132.
- [19] P.E. Lhuillier, "Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène", Thèse, Orléans, France, 2010.
- [20] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen, *Phys. Res. B*, 57 (1998) 7621.
- [21] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, S. Maillard, *Phys. Lett. A*, 374 (2010) 3038.
- [22] H. Matzke, *J. Chem. Soc.*, 83 (1987) 1121.
- [23] A. Turos, H. Matzke, M. Wielunski, L. Nowicki, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 80-81 (1993) 1259.
- [24] W.H. Hocking, R.A. Verrall, I.J. Muir, *J. Nucl. Mater.*, 294 (2001) 45.
- [25] M. Saily, W.H. Hocking, J.F. Mouris, P. Garcia, G. Carlot, B. Pasquet, *J. Nucl. Mater.*, 372 (2008) 405.
- [26] V.F. Chkuaseli, H. Matzke, *J. Nucl. Mater.*, 223 (1995) 61.

- [27] A.Michel, C.Sabathier, G.Carlot, P.Garcia, A TEM study of nucleation and growth of Xe and Kr bubbles in UO₂, E-MRS, Nice, France, 9-13 mai 2011.

Chapitre 4

IV. Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

IV.1. Introduction

IV.2. Conditions expérimentales

IV.2.1. Préparations des UO₂

IV.2.2. Conditions d'implantation

IV.2.3. Effet de la température d'implantation d'hélium

IV.3. Localisation de l'hélium dans la matrice UO₂

IV.3.1. Conditions d'analyse par faisceau d'ions

IV.3.2. Localisation de l'hélium après implantation

IV.3.3. Localisation de l'hélium après recuit

IV.3.4. Résumé

IV.4. Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

IV.4.1. Restauration des sous-réseaux U et O

IV.4.2. Etude des défauts lacunaires et leur évolution par PAS

IV.4.3. Discussions

IV.5. Conclusions du chapitre

IV.6. Bibliographie

IV.1. Introduction

Durant son séjour en réacteur, et notamment pendant son entreposage ou stockage définitif, le dioxyde d'uranium renferme de grandes quantités d'hélium, générées par la désintégration des actinides mineurs produits au cours de l'utilisation du combustible [1]. L'incinération de ces actinides mineurs et l'utilisation du plutonium comme noyau fissile dans les réacteurs génération IV vont produire davantage d'hélium. De plus, après 10 000 ans de stockage, les concentrations d'hélium dans les combustibles nucléaires pourraient atteindre jusqu'à 0,7 %at. dans l' UO_2 et environ de 4 %at. dans le MOX [2]. Du fait de sa faible solubilité, l'hélium pourrait précipiter, former des bulles et provoquer le gonflement du matériau. La présence de l'hélium détériore les propriétés mécaniques du dioxyde d'uranium [3]. La diffusion de l'hélium dans la matrice dépend essentiellement de sa position dans le réseau cristallin et de la présence de défauts lacunaires [4]. Les données actuelles sur le comportement de l'hélium dans l' UO_2 sont encore insuffisantes pour pouvoir modéliser les différents mécanismes mis en jeu et extrapoler l'évolution du matériau en réacteur ou en situation de stockage à long terme. À cet égard, la détermination expérimentale du site de localisation (site interstitiel ou substitutionnel) de l'hélium dans la structure cristalline du dioxyde d'uranium est un paramètre fondamental pour évaluer les processus possibles de sa migration dans le solide. Contrairement aux produits de fission qui nécessitent un espace plus important pour leur incorporation, l'hélium est plus facilement insérable dans le réseau cristallin d' UO_2 [5].

Ce chapitre regroupe les résultats de l'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. L'étude de la localisation des atomes d'hélium dans la maille cristalline et celle de la restauration du désordre induit par implantation dans les sous-réseaux uranium et oxygène ont été réalisées à l'aide d'une technique d'analyse par faisceaux d'ion en mode canalisé sur des UO_2 monocristallins. En effet, les sous-réseaux uranium et oxygène ont été analysés respectivement par la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford classique (RBS) et l'analyse par réaction nucléaire (NRA) (voir [section II.1](#)). Le signal hélium est suivi par la technique NRA. Les résultats obtenus ont été quantifiés et interprétés grâce à la simulation par le code McChasy et la visualisation de la maille cristalline avec le logiciel Diamond [6]. De plus, l'étude des défauts lacunaires induits par l'implantation d'hélium et leurs stades de recuit a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'annihilation de positons. Cette technique a aussi été utilisée dans le cas de l'étude de l'interaction d'hélium avec les défauts lacunaires induits par les irradiations aux ions lourds ^{127}I . Les échantillons étudiés sont des monocristaux dans le cas des expériences de canalisation et des polycristaux pour les mesures de la spectroscopie d'annihilation de positons. L'ensemble des échantillons (vierges et pré-irradiés iode) ont été implantés en hélium 3 à basse énergie 50 keV. Le choix de la particule ^3He et de son énergie est justifié par l'optimisation des conditions expérimentales pour :

- Déterminer la localisation des atomes ^3He dans un réseau cristallin UO_2 par la technique NRA pourvue d'une excellente sensibilité et de résolution en profondeur quand l'hélium est situé près de la surface (voir [section II.1.3](#)).

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

- Caractériser les défauts lacunaires dans la zone implantée Hélium avec une résolution suffisante en utilisant un accélérateur de positons lents.

Les deux techniques (spectroscopie d'annihilation de positons, technique de canalisation par faisceau d'ion) peuvent s'avérer complémentaires et leurs résultats seront comparés pour comprendre le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium.

IV.2. Conditions expérimentales

IV.2.1. Préparations des UO_2

Les monocristaux d' UO_2 , sont des parallélépipèdes de dimension $5 \times 5 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur d'environ $220 \text{ }\mu\text{m}$. Ils sont orientés suivant l'axe cristallographique principal $\langle 111 \rangle$. Ils ont été découpés dans un gros cristal de dioxyde d'uranium de 15 mm de longueur, 8 mm de largeur et 20 mm d'épaisseur. Les disques polycristallins UO_2 ont un diamètre de $8,2 \text{ mm}$ et $300 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ils ont été découpés dans une pastille épaisse de dioxyde d'uranium fritté. Le frittage de la poudre d' UO_2 est réalisé sous une atmosphère réductrice d' Ar-5\%H_2 à 1700°C pendant 10 heures. La densité des échantillons ainsi obtenus est égale à 97% de la densité théorique du dioxyde d'uranium.

Tous les échantillons sont polis miroir sur une seule face (face analysée) avant tout traitement thermique. En effet, un premier polissage est effectué en utilisant une suspension abrasive diamantée dont la granulométrie est de l'ordre du micromètre. Ensuite, un deuxième polissage, en utilisant une suspension colloïdale dite O.P.U (polissage fin utilisant de la silice colloïdale), est réalisé avec une granulométrie de l'ordre de 50 nm . Pour mener à bien les différentes expériences de caractérisation, en particulier détecter les défauts lacunaires par PAS et analyser les atomes (U,O) déplacés de leur site à l'aide de la technique de canalisation, les échantillons ont subi des traitements thermiques afin d'éliminer les défauts induits par polissage et pour obtenir une stœchiométrie la plus proche de $\text{O/U}=2$. En effet, les échantillons ont été recuits à 1700°C pendant 24h sous Ar/4\%H_2 . La durée et la température de recuit citées ci-dessus ont été définies dans le cadre de la thèse de H. Labrim [7] comme étant les conditions favorables à l'élimination des défauts générés lors de l'élaboration et du polissage des échantillons d' UO_2 . Après l'étape de préparation (polissage, recuit), la qualité des UO_2 monocristallins vierges a été vérifiée en réalisant des mesures d'élargissement doppler. Deux échantillons monocristallins ont été caractérisés par PAS à température ambiante et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon polycristallin de référence. Les résultats sont représentés dans le 3^{ème} [Chapitre section III.2](#).

IV.2.2. Conditions d'implantation

Les conditions d'implantation relatives aux échantillons UO_2 monocristallins et polycristallins sont décrites ci-après.

Les échantillons (voir [Tableau IV.1](#) et [Tableau IV.2](#)) ont été implantés par un faisceau de $^3\text{He}^+$ de 50 keV , délivré par l'accélérateur IRMA du CSNSM, à des fluences allant

Conditions expérimentales

de 2×10^{14} jusqu'à 10^{16} at.cm⁻². Les conditions d'implantation en fluence et en énergie ont été choisies afin que la concentration en ³He soit supérieure à la limite de la détection de la technique NRA [$>10^{13}$ at.cm⁻²] et pour éviter sa précipitation et la formation de bulles. D'après Sattonnay et al, la formation de bulles hélium est initiée si sa concentration atomique dans un monocristal UO₂ dépasse 1 % [8]. Les conditions d'implantation ont été choisies afin d'obtenir des concentrations d'hélium dans nos échantillons inférieures à 1 %. Les implantations ont été effectuées en balayant un faisceau d'³He sur un support où sont disposés plusieurs échantillons. Le balayage permet d'assurer une parfaite homogénéité de la fluence sur toute la surface des échantillons. L'amplitude de balayage est réglée de telle sorte que la surface balayée est supérieure à la surface collimatée. La surface d'implantation est d'environ 16,5 mm². Le courant d'implantation est de 13 μA et le flux est estimé à $5,2 \times 10^{11}$ at.cm⁻².s⁻¹.

Nom disque	Nature Particule	E (keV)	Fluence (at.cm ⁻²)	C _{max} (%at.)	Profondeur à [He] _{max} (μm)	dpa _{max}	Profondeur dpa _{max} (μm)	Analyse effectuée
Wa3	³ He ⁺	50	1x10 ¹⁴	0,007	0,2 ± 0,08	0,004	0,15	PAS
Wa1			2x10 ¹⁴	0,014		0,008		
Wa2			6x10 ¹⁴	0,04		0,02		
Wa4			5x10 ¹⁵	0,33		0,2		
Wa5			5x10 ¹⁵ (77K)	0,33		0,2		PAS + NRA
Wa1			1x10 ¹⁶	0,7		0,4		PAS + NRA
AA1	¹²⁷ I ⁺	8000	1x10 ¹³	0,0001	1,7 ± 0,4	0,032	1,26	PAS
	³ He ⁺	50	5x10 ¹⁵	0,33	0,2 ± 0,08	0,2	0,15	

Tableau IV.1 : Conditions d'implantation d'hélium dans les échantillons UO₂ polycristallins vierges et pré-irradiés iode.

Un disque polycristallin, appelé AA1, a été pré-irradié avec des ions iode de 8 MeV en utilisant l'accélérateur ARAMIS au CSNSM (Orsay) avant d'être implanté en ³He à 50 keV. Le flux des ions iode est estimé à 2×10^{12} at.cm⁻².s⁻¹ et la fluence atteinte est de 1×10^{13} at.cm⁻². Hormis pour l'échantillon Wa5, la température d'implantation et d'irradiation est maintenue en dessous de 80°C pour tous les échantillons. L'implantation hélium à 5×10^{15} at.cm⁻² dans le disque Wa5 (voir **Tableau IV.1**) a été réalisée à 77 K en utilisant un refroidissement par circulation d'azote liquide.

Les monocristaux utilisés dans le cadre des expériences de localisation d'hélium sont répertoriés dans le **Tableau IV.2**. Les premières expériences ont été réalisées sur un monocristal, appelé Xa1, implanté en hélium 50 keV à 2×10^{14} at.cm⁻². A cette fluence, les temps d'acquisition des spectres sont très longs car le rendement de la technique NRA pour l'analyse de l'hélium est relativement faible. Nous avons donc augmenté la fluence d'implantation à 1×10^{15} at.cm⁻². Quelques échantillons sont cités deux fois dans le **Tableau IV.2**. En effet, vu la rareté des monocristaux UO₂, nous avons choisi de les analyser pour une première série de mesures. Ensuite, ces échantillons ont subi à nouveau un polissage, un recuit et une implantation ³He. Le polissage a été réalisé de telle sorte à enlever la couche

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

endommagée par les deutons de 500 keV d'environ de 5 μm utilisés pour analyser l'hélium pendant la première série d'expériences. Nous précisons que tous les monocristaux ont été implantés avec un faisceau d'hélium orienté à 7° par rapport à l'axe principal du cristal $\langle 111 \rangle$, afin d'éviter le phénomène de canalisation axiale [9].

Nom	Nature Particule	E (keV)	Fluence (at.cm ⁻²)	Cmax (%at.)	Profondeur à [He]max (μm)	dpamax	Profondeur à dpamax (μm)	Analyse effectuée
Xa1	3He+	50	2×10^{14}	0,014	$0,2 \pm 0,08$	0,008	0,15	NRA/C (He) RBS/C (U)
Xa11b	3He+	50	1×10^{15}	0,07	$0,2 \pm 0,08$	0,04	0,15	
Xa10a								
Xa11c								
Xa8	3He+	50	1×10^{15}	0,07	$0,2 \pm 0,08$	0,04	0,15	Désorption
Xa9a	3He+	50	1×10^{15}	0,07	$0,2 \pm 0,08$	0,04	0,15	NRA/C (He) NRA/C (O) RBS/C (U)
Xa7								
Xa11c								
Xa6								
Xa8								
Xa9b								
Xa5								

Tableau IV.2 : Récapitulatif de la liste des monocristaux utilisés dans le cadre de l'étude de la localisation d'hélium dans le réseau cristallin d'UO₂ et de la restauration des sous-réseaux U et O.

Afin d'évaluer le profil d'implantation de He et la distribution en profondeur des défauts générés dans le dioxyde d'uranium, nous avons utilisé le logiciel SRIM. Pour réaliser ces calculs, nous avons choisi une densité de $10,76 \text{ g.cm}^{-3}$ et les énergies seuil de déplacement des atomes d'uranium et d'oxygène sont respectivement 40 et 20 eV [10;11]. Les profils d'implantation et de défauts simulés sont présentés sur la **Figure IV.1** pour la plus haute fluence de $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ introduite dans nos échantillons. Les calculs prédisent que le parcours projeté (R_p) de l'hélium est à 180 nm et la totalité des ions est implantée sur une épaisseur [0, 400 nm]. La concentration maximale d'hélium est d'environ 0,67 % atomique et l'endommagement total maximal sur le réseau UO₂ s'élève à 0,39 dpa à la profondeur de 150 nm. Il faut rappeler que SRIM ne tient pas compte des processus de recombinaison qui peuvent se produire durant l'implantation. Les concentrations d'hélium et les valeurs de dpa relatives aux autres fluences sont répertoriées dans les **Tableau IV.1** et **Tableau IV.2**.

Nous avons calculé également la répartition en énergie des PKA (Primary Knock-on Atom) d'uranium (U) créés lors de l'implantation hélium 3 à 50 keV ainsi que le nombre de déplacements d'atomes U produits par des primaires d'énergie inférieure à une énergie donnée P(T). Le résultat des calculs de la distribution P(T) des PKA sont représentés sur la **Figure IV.2** et le nombre d'atomes U déplacés dans le **Tableau III.3**. Pour un ion hélium avec une énergie de 50 keV, la moitié des primaires U ont une énergie inférieure ou égale à 83 eV et 99 % des primaires sont créés avec des énergies inférieures à 1800 eV. Cette représentation montre également que la répartition en énergie des primaires est très étroite puisque 82 % des

PKA uranium ont une énergie comprise entre 40 eV et 200 eV. Les calculs du nombre d'atomes U déplacés (voir **Tableau III.3**) par les PKA montrent que 82 % des PKA n'induisent qu'une paire de Frenkel (V_U , I_U). Seul 18 % des PKA créés participent à la formation de cascades qui pourront déplacer de 2 à 8 atomes d'uranium. D'après les résultats de ces calculs, il est possible de conclure que probablement la plupart des défauts créés lors de l'implantation hélium sont des défauts simples.

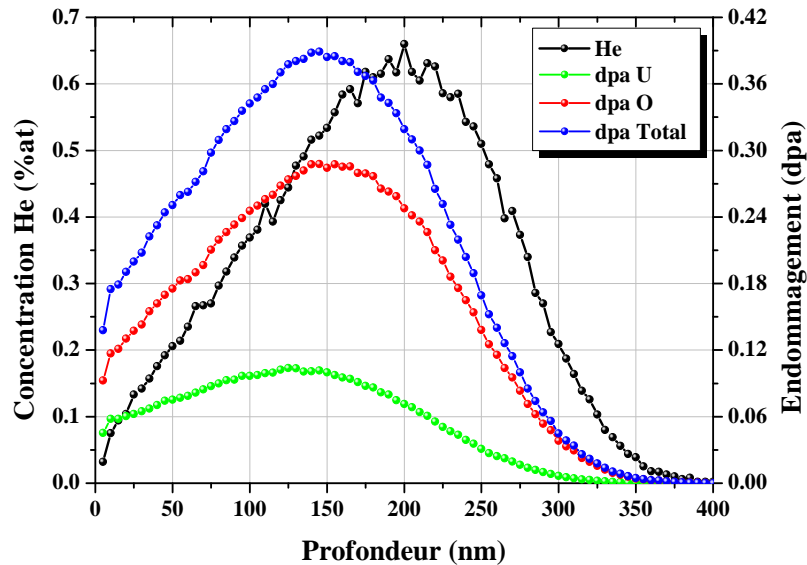


Figure IV.1 : Distribution en profondeur des ions hélium (3He) de 50 keV implantés dans UO_2 à la fluence de 1×10^{16} $at.cm^{-2}$. Distribution en profondeur des déplacements d'atomes d'oxygène et d'uranium, calculée par SRIM [12].

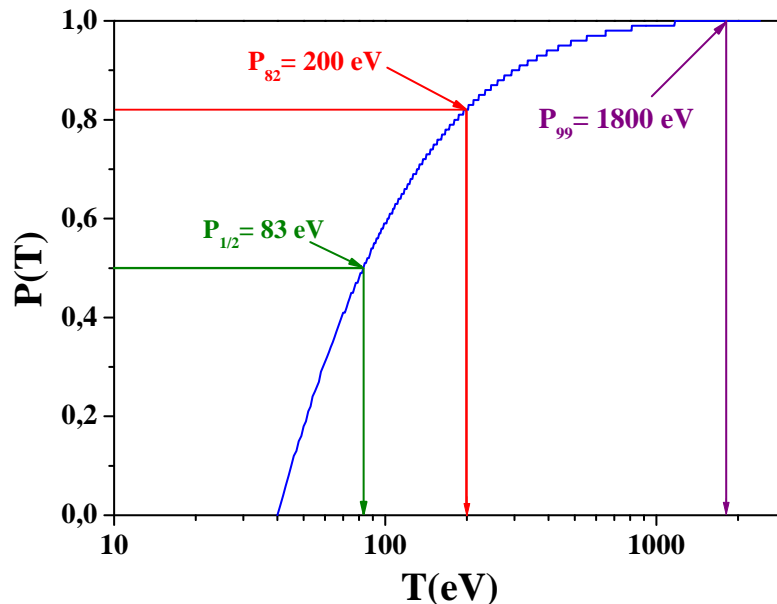


Figure IV.2 : Le spectre en énergie $P(T)$ des premiers atomes choqués PKA du réseau uranium, calculé pour les ions 3He implantés dans UO_2 à l'aide du logiciel SRIM [12].

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

T_{PKA} (eV)	N ^{bre} d'atomes U déplacés
$T < 40$	0
$40 < T < 200$	$N \approx 1$
$200 < T < 1800$	$2 \leq N \leq 8$

Tableau IV.3 : Le nombre d'atomes d'uranium déplacés pour une énergie de PKA U donnée.

IV.2.3. Effet de la température d'implantation d'hélium

Dans un premier temps, nous avons examiné l'effet de la température d'implantation d'hélium dans le dioxyde d'uranium. Les deux disques UO_2 polycristallins Wa4 et Wa5, répertoriés dans le **Tableau IV.1**, ont été implantés avec des ions hélium à la même énergie 50 keV et à la même fluence 5×10^{15} at.cm⁻² mais à des températures d'implantation différentes. Le premier à température ambiante et le deuxième à 77 K. L'objectif de cette étude est de caractériser l'effet de la température d'implantation sur l'évolution et la distribution des défauts lacunaires et d'hélium en fonction de la profondeur. Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé d'abord la spectroscopie d'annihilation de positons pour sonder les défauts lacunaires induits, ensuite les deux disques ont été analysés en NRA pour mesurer le profil en profondeur de l'hélium.

IV.2.3.a. Etude des défauts induits par l'hélium

Dans cette partie, nous allons voir l'effet de la température d'implantation de l'hélium sur le comportement des défauts lacunaires dans les UO_2 . Les deux disques ont été caractérisés en PAS durant la même série de mesures. Les résultats de $S(E)$, $W(E)$ et $S(W)$ comparés aux résultats de la référence UO_2 sont représentés sur la **Figure IV.3**.

Dans les deux disques, nous observons les mêmes comportements des caractéristiques d'annihilation de positons. Après implantation d'hélium, les $S(E)$ et $W(E)$ dans les deux échantillons évoluent fortement, si nous les comparons à celles mesurées sur un échantillon UO_2 vierge, supposé être exempt de défauts ou plutôt à une concentration de défauts lacunaires inférieure à la sensibilité de la technique PAS (voir **Figure IV.3**). Ce comportement suggère la création de défauts lacunaires par l'implantation d'hélium. Les $S(E)$ et $W(E)$ forment respectivement un pic et une vallée pour les positons d'énergie de 5 keV. Le diagramme $S(W)$ confirme la similitude de comportement des positons dans les deux disques. En effet, tous les points (S,W) des deux disques sont alignés sur la droite D_e caractéristique d'annihilation de positons qui a été attribué au défaut de Schottky, qui passe par l'état initial des échantillons. Par conséquent, aucun effet de température d'implantation sur la nature et la distribution des défauts lacunaires n'est visible aux températures 77 K et RT (température ambiante).

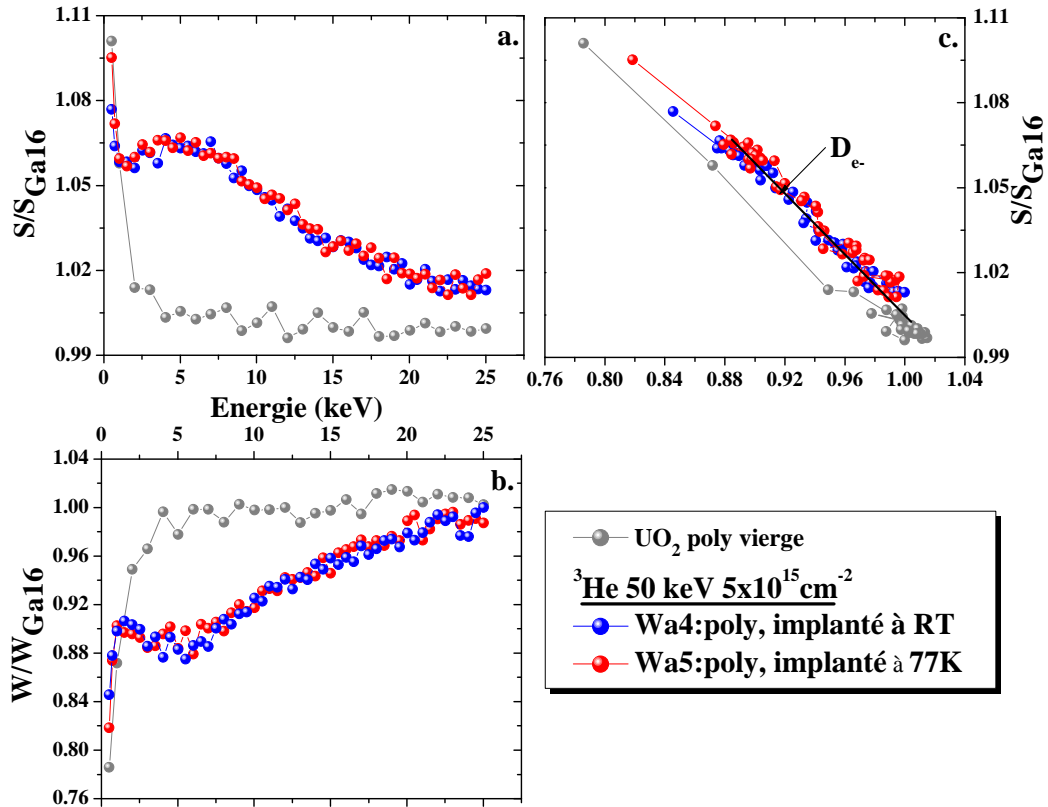


Figure IV.3 : Caractéristiques d’annihilation de positons dans les deux disques UO_2 implantés hélium 50 keV à une la fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ à deux températures différentes : 77 K et température ambiante. a) S en fonction de l’énergie des positons; b) W en fonction de l’énergie des positons; c) S en fonction de W.

IV.2.3.b. Distribution de l’hélium en profondeur

Après mesure par la technique PAS, des profils en profondeur de l’hélium dans les deux disques ont été mesurés expérimentalement avec la technique NRA. Les profils sont réalisés avec un faisceau de D^+ d’énergie 550 keV dans le dispositif DIADDHEM [9] (voir **Chapitre 2 p.7**). La distribution de l’hélium en fonction de la profondeur dans les deux disques UO_2 , comparée à celle calculée avec le logiciel SRIM, est illustrée sur la **Figure IV.4**. A noter que la simulation SRIM est réalisée pour une fluence égale à celle utilisée pour les expériences et représentée sous forme d’histogramme en respectant la résolution de NRA.

La concentration maximale d’hélium, estimée à 0,33 %at, a été mesurée à une profondeur de $110 \pm 24 \text{ nm}$ dans l’échantillon Wa4 implanté à température ambiante (voir **Tableau IV.4**). Le pic d’hélium est légèrement plus proche de la surface en comparaison à l’échantillon Wa5 implanté à 77 K. Dans Wa5, la concentration maximale d’hélium est de 0,28 %at mesurée à une profondeur de $161 \pm 26 \text{ nm}$. Les profils d’implantation de He déterminés expérimentalement pour les deux échantillons s’étendent sur une épaisseur d’environ 400 nm. Par rapport au profil théorique calculé par SRIM, ils sont moins larges et décalés vers la surface. La quantité totale d’hélium effectivement contenue dans l’échantillon est déduite du calcul de l’intégrale du profil d’implantation expérimental. Nous avons constaté

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

que la fluence d'hélium mesurée est très proche pour les deux conditions d'implantation. La valeur moyenne est de $3,6 \pm 0,1 \times 10^{15}$ at.cm⁻² dans ces échantillons, c'est à dire environ 70 % de la fluence attendue (5×10^{15} at.cm⁻²).

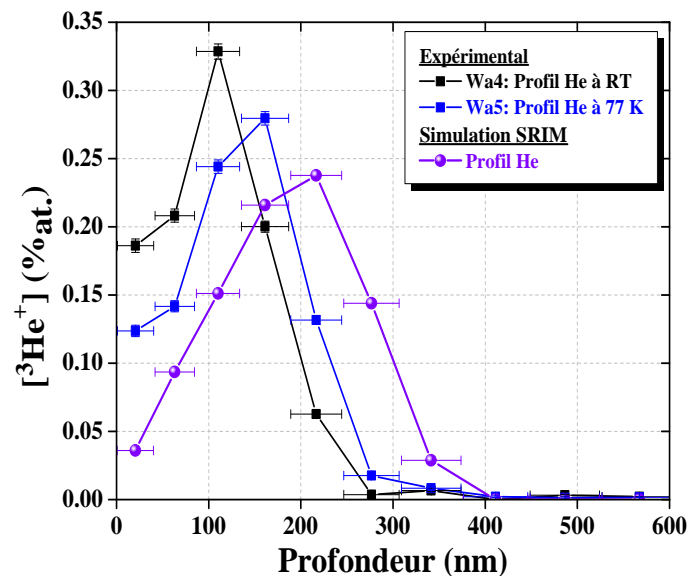


Figure IV.4 : Profils en profondeur théorique et expérimentaux (77 K et RT) des ions hélium 3 de 50 keV implantés dans UO₂ à la fluence de 5×10^{15} at.cm⁻².

Echantillon	T _{imp} (K)	Profondeur à [He] _{max}	[He] _{max}
Wa4	RT	110 ± 24	0,33 ± 0,01
Wa5	77	160 ± 26	0,28 ± 0,01
SRIM	-	210	0,24

Tableau IV.4 : Concentrations maximales expérimentale (77 K et RT) et simulée de l'hélium 3 de 50 keV implanté dans UO₂ à la fluence de 5×10^{15} at.cm⁻².

IV.2.3.c. Discussions

Dans cette étude, nous avons investigué l'effet de la température (77 K et RT) d'implantation d'hélium dans des UO₂ polycristallins. A très basse température, l'agitation thermique des atomes de la cible est très faible, la migration des interstitiels d'uranium et d'oxygène [13] et ainsi que de l'hélium [14] est quasiment nulle selon les propriétés déjà évaluées. Notre premier objectif était de scruter les éventuelles modifications de concentration d'hélium et distribution de défauts lacunaires en fonction de la profondeur. Les résultats des mesures PAS montrent pour les deux cas une évolution similaire des caractéristiques d'annihilation de positons, ce qui suggère que la nature, la concentration et la distribution en fonction de la profondeur des défauts lacunaires sont les mêmes pour les deux températures. Notons que la concentration de défauts affiche une valeur maximale à une profondeur à laquelle l'hélium est implanté (voir **Figure IV.4**) et diminue avec la profondeur. De plus, à ce pic d'endommagement nous avons enregistré une saturation de piégeage des positons dans les défauts lacunaires pour une fluence d'hélium de 5×10^{15} at.cm⁻². Les mesures des profils en

profondeurs par NRA semblent révéler une distribution He décalée vers la surface pour une implantation à température ambiante. Mais, en tenant compte de la faible résolution de la technique [14;15], nous pourrions considérer que ces écarts entre les deux profils expérimentaux ne sont pas significatifs. Une disparité a été également constatée entre la fluence attendue et mesurée expérimentalement. Elle est difficile à expliquer, mais nous tenons à préciser que G. Martin [15] dans le cadre de sa thèse a été confronté à cette même problématique. Enfin, nous soulignons la différence de forme des profils entre l'expérience et la simulation par SRIM. Cette différence peut provenir du fait que l'hélium étant implanté en proche surface, le nombre de couches pour la modélisation des profils expérimentaux est très réduit.

IV.3. Localisation de l'hélium dans la matrice UO₂

Le dioxyde d'uranium monocristallin a été choisi comme un modèle simplifié pour simuler le comportement des combustibles irradiés. L'utilisation de ce type d'échantillons est justifiée par la nécessité de suivre le comportement intrinsèque de l'hélium sans les effets de joints de grains. Nous connaissons peu de choses sur les sites d'incorporation des atomes d'hélium dans la structure cristalline d'UO₂ puisqu'une seule étude expérimentale a été réalisée sur ce thème [4]. Deux localisations préférentielles sont prédites par des études théoriques. Les calculs Ab initio, réalisés par M. Freyss et al. [5], montrent que l'hélium occupe les sites octaédriques et ceux effectués récemment par Y. Yun et al. révèlent que He occupe les lacunes d'uranium [16]. Nous pouvons souligner que les travaux de la littérature ne donnent pas des résultats unanimes. Il faut noter qu'à ce jour aucune étude expérimentale n'a été réalisée sur l'évolution de la position de l'hélium dans l'UO₂ en fonction de la température.

Dans cette section, nous allons étudier expérimentalement la localisation de l'hélium dans la structure cristalline d'UO₂ avant et après recuit thermique. Pour réaliser cette étude, la technique de canalisation a été utilisée. Le couplage des techniques RBS et NRA fournissent simultanément des informations sur les sous-réseaux uranium et oxygène ainsi que la localisation de l'hélium. Des simulations Monte Carlo du phénomène de canalisation ont été effectuées pour quantifier et interpréter les résultats expérimentaux.

IV.3.1. Conditions d'analyse par faisceau d'ions

Les analyses en RBS/C et NRA/C ont été réalisées à l'aide d'un faisceau d'ions D⁺, produit par l'accélérateur Van de Graaff du CEMHTI. Les premières expériences ont été effectuées avec des deutons d'énergie de 500 keV dans l'objectif de vérifier la faisabilité de la technique. Ces études préliminaires ont permis par la suite d'optimiser les conditions de mesures à savoir la position des détecteurs de particules et leur distance par rapport à l'échantillon. A cette énergie, nous 'avons vu dans le deuxième chapitre (voir [section II.1.3](#)) que la section efficace de la réaction nucléaire des deutons avec l'hélium est optimale. De plus, nous obtenons une excellente résolution en profondeur des deutons rétrodiffusés sur les atomes d'uranium. Dans la suite du travail, l'énergie du faisceau d'analyse a été augmentée à

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

950 keV afin de sonder le sous-réseau oxygène après l'implantation d'hélium et sa restauration après traitement thermique. Il faut rappeler qu'à 500 keV la section efficace de la réaction nucléaire des deutons sur l'oxygène est quasi-nulle.

Les deutons rétrodiffusés par la réaction $^{238}\text{U} (^2\text{H}, ^2\text{H}) ^{238}\text{U}$ sur les noyaux d'uranium et les particules alpha issues de la réaction nucléaire $^{16}\text{O} (^2\text{H}, \alpha) ^{14}\text{N}$ sont détectés à l'aide d'un détecteur placé à 165° par rapport à la direction du faisceau incident. Les protons produits par la réaction nucléaire $^3\text{He} (^2\text{H}, ^1\text{H}) ^4\text{He}$ sont enregistrés avec un second détecteur placé à quelques mm de la face arrière de l'échantillon à un angle 0° par rapport à la direction du faisceau incident.

Pour les mesures à 500 keV, l'intensité du courant d'analyse est d'environ 10 nA. La charge pour réaliser un point d'analyse (signaux U et He) est de 5 μC , soit un temps maximum d'analyse de 1000 secondes. Un profil angulaire (DIP) suivant un axe ou un plan est composé de l'ordre d'une trentaine de points et nécessite donc un temps de mesure de l'ordre de 5 à 6 heures.

Pour l'étude simultanée de la restauration des sous réseaux U et O et de la localisation de l'hélium en fonction de la température, les conditions expérimentales ont été optimisées afin que l'endommagement induit par le faisceau d'analyse à $E_{D^+} = 950$ keV soit négligeable. Cette optimisation résidait principalement à augmenter les angles solides de détection des alphas et des protons issus respectivement des réactions $^{16}\text{O} (^2\text{H}, \alpha) ^{14}\text{N}$ et $^3\text{He} (^2\text{H}, ^1\text{H}) ^4\text{He}$. L'angle solide de détection du signal O a été augmenté d'un facteur de 1,8 en rapprochant le détecteur 165° d'une distance par rapport à la surface de l'échantillon de 80 mm à 60 mm. L'augmentation de cet angle solide permet de préserver une résolution en profondeur du signal O optimale. La même démarche a été appliquée pour le détecteur 0° c'est-à-dire pour la détection du signal He. Nous tenons à préciser que pour ce dernier le paramètre résolution en profondeur n'est pas important car nous intégrons l'ensemble du signal He. Le courant d'analyse est réduit à une valeur de 1,2 nA environ afin de limiter les signaux d'empilement dans la zone d'intérêt de mesure du signal O et d'obtenir un temps mort inférieur à 10 %. Les temps d'acquisition sont beaucoup plus longs (12-16 heures pour un seul DIP) par rapport aux expériences à 500 keV car d'une part le courant d'analyse est réduit, comme indiqué ci-dessus, et d'autre part la probabilité de réaction nucléaire pour la mesure du signal O est faible.

Pour les deux campagnes d'analyse (500 et 950 keV), le premier point mesuré pour chaque DIP est celui qui correspond à $\Psi = 0^\circ$ (position canalisée). Ensuite, l'acquisition est lancée automatiquement dans un premier temps pour les angles Ψ allant de 0° aux points relatifs à la largeur à mi-hauteur des DIP puis dans un deuxième temps pour les forts angles Ψ afin de finaliser le DIP. Les balayages angulaires pour chaque axe ou plan ont été réalisés sur des zones différentes de l'échantillon. Nous avons choisi de prendre ces précautions pour éviter la surestimation des rendements U et O notamment pour la position canalisée qui peut avoir lieu à cause de l'endommagement des deux sous-réseaux par le faisceau d'analyse D^+ .

IV.3.2. Localisation de l'hélium après implantation

La localisation des sites occupés par les atomes d'hélium a été réalisée en suivant la variation du signal hélium en fonction de l'angle d'inclinaison du cristal par rapport aux axes et plans de bas indices. Comme elle a été définie dans le deuxième chapitre, la canalisation axiale est le résultat de l'alignement du faisceau d'analyse suivant les principaux axes cristallographiques et la canalisation planaire par rapport à un plan principal du cristal. Pour plus de détails sur la recherche des coordonnées angulaires des axes et des plans, une partie a été développée dans le deuxième chapitre (voir [section II.1.6](#)). Les premières expériences ont été réalisées sur un monocristal UO₂ implanté en hélium 3 à 50 keV à une fluence de 2×10^{14} at.cm⁻² avec un faisceau de deutons de 500 keV. Nous tenons à préciser que des mesures complémentaires ont été effectuées à l'aide d'un faisceau de 950 keV sur un échantillon tel qu'implanté hélium à 1×10^{15} at.cm⁻². Les résultats sont rapportés dans la partie dédiée à l'étude de la restauration des sous-réseaux U et O. Grâce à ces mesures, nous allons définir le site préférentiel de la localisation d'hélium dans la matrice UO₂.

IV.3.2.a. Canalisation axiale

La [Figure IV.5](#) représente la variation des rendements normalisés des signaux U et He en fonction de l'angle Ψ par rapport aux axes cristallographiques $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. La normalisation a été effectuée par rapport à des rendements obtenus sur une position "Random" i.e. une décanalisation complète du faisceau d'analyse par rapport aux axes et aux plans cristallographiques. Nous définissons le paramètre χ qui représente le rendement uranium en position canalisée à savoir pour un angle $\Psi = 0^\circ$. Les résultats de la canalisation axiale révèlent que le paramètre χ est symétrique pour les trois axes étudiés à savoir $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Pour l'axe $\langle 111 \rangle$, la valeur minimale χ_{\min} mesurée à $\Psi = 0^\circ$ est de 0,086. Le balayage angulaire représentant le rendement du signal He a une forme similaire à celui de l'uranium suivant les deux axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. En revanche, suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ le balayage angulaire de He est asymétrique et clairement très différent du balayage angulaire du signal U. Il est presque plat sur les bords du DIP et affiche une légère augmentation à la position $\Psi = 0^\circ$. Sur cet axe, d'après le résultat des balayages angulaires suivant le plan (111), qu'on décrira ci-après, le signal hélium devrait former un pic symétrique. Une autre mesure a été réalisée sur un monocristal implanté ³He à 1×10^{15} at.cm⁻² avec un faisceau de deutons de 950 keV et les DIP correspondant à l'uranium et l'hélium sont représentés sur la [Figure IV.7](#). Nous observons clairement la quasi-symétrie du balayage angulaire du signal He par rapport à $\Psi = 0^\circ$ avec la présence à $\Psi = 0^\circ$ d'un pic où χ à une valeur ($\chi = 1,4$) supérieure au signal « Random » ($\chi = 1$).

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux, nous avons comparé la variation du rendement hélium en fonction de l'angle Ψ aux projections en site interstitiel de la maille cristalline à deux dimensions suivant les axes principaux du cristal. La projection en sites octaédriques et tétraédriques interstitiels, représentée sur les [Figure IV.5.c](#) et [Figure IV.5.f](#), dans une structure cubique à faces centrées suivants respectivement les axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, montre que les deux sites interstitiels sont écrantés par les atomes du réseau dans ces deux

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

directions. Le rendement hélium en position canalisée sur ces deux axes est faible, ce qui indique que l'hélium n'est pas distribué aléatoirement dans le réseau UO_2 , il est localisé peut être dans un site interstitiel ou substitutionnel. D'après la **Figure IV.5.d**, suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ les sites interstitiels tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygènes. En revanche, le site interstitiel octaédrique est visible et le balayage angulaire enregistre un rendement d'hélium de 1,39; une valeur plus élevée par rapport au rendement en position aléatoire. Ceci nous laisse penser qu'une grande fraction d'atomes d'hélium occupe vraisemblablement les sites octaédriques. Il nous reste maintenant à vérifier cette hypothèse sur les plans cristallographiques.

IV.3.2.b. Canalisation planaire

Sur la **Figure IV.6** relative aux mesures réalisées suivant les trois plans principaux du cristal, les balayages angulaires du signal uranium ont globalement la même forme que ceux enregistrés suivant les trois axes. Suivant le plan (111), nous observons une augmentation du rendement du signal He et la formation d'un pic centré à $\Psi = 0^\circ$. Cependant, pour les plans (100) et (110), le signal hélium suit celui de l'uranium et affiche sa plus faible valeur en position canalisée. Sur ces deux plans, les projections en sites interstitiels montrent que les sites octaédriques sont cachés par les atomes d'uranium et les sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygènes. Le faible signal observé expérimentalement montre que l'hélium n'est pas visible sur ces plans. La localisation d'une grande fraction d'hélium dans des sites octaédriques à elle seule explique l'augmentation du rendement d'hélium suivant le plan (111). Ainsi l'analyse des scans angulaires axiaux et planaires nous amène à la conclusion qu'une large fraction des atomes d'hélium sont situés dans ou très proche des positions octaédriques.

Une autre étude a été réalisée sur un monocristal d' UO_2 implanté hélium à une fluence $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ (voir **Figure IV.14.a** et **Figure IV.15.b**). Les mêmes constatations ont pu être faites sur les canalisations les plus discriminantes par rapport à la position des atomes d'hélium dans la maille cristalline à savoir les balayages axial $\langle 110 \rangle$ et planaire (111). Par conséquent, à la température ambiante, quelle que soit la fluence d'hélium implantée (2×10^{14} , 1×10^{15} et même $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ étudiée par F. Garrido et al. sur des UO_2 implanté He 50 keV [4]) les sites préférentiels de localisation des atomes d'hélium dans la maille cristalline d' UO_2 sont les sites octaédriques. Il est évident qu'il s'agit ici de premières interprétations ou hypothèses que nous allons étayer par la suite par des simulations numériques de type Monte Carlo. Ces simulations vont nous permettre de déterminer la position exacte de l'hélium dans ces sites octaédriques et d'évaluer la fraction d'atomes positionnés aléatoirement dans le réseau cristallin.

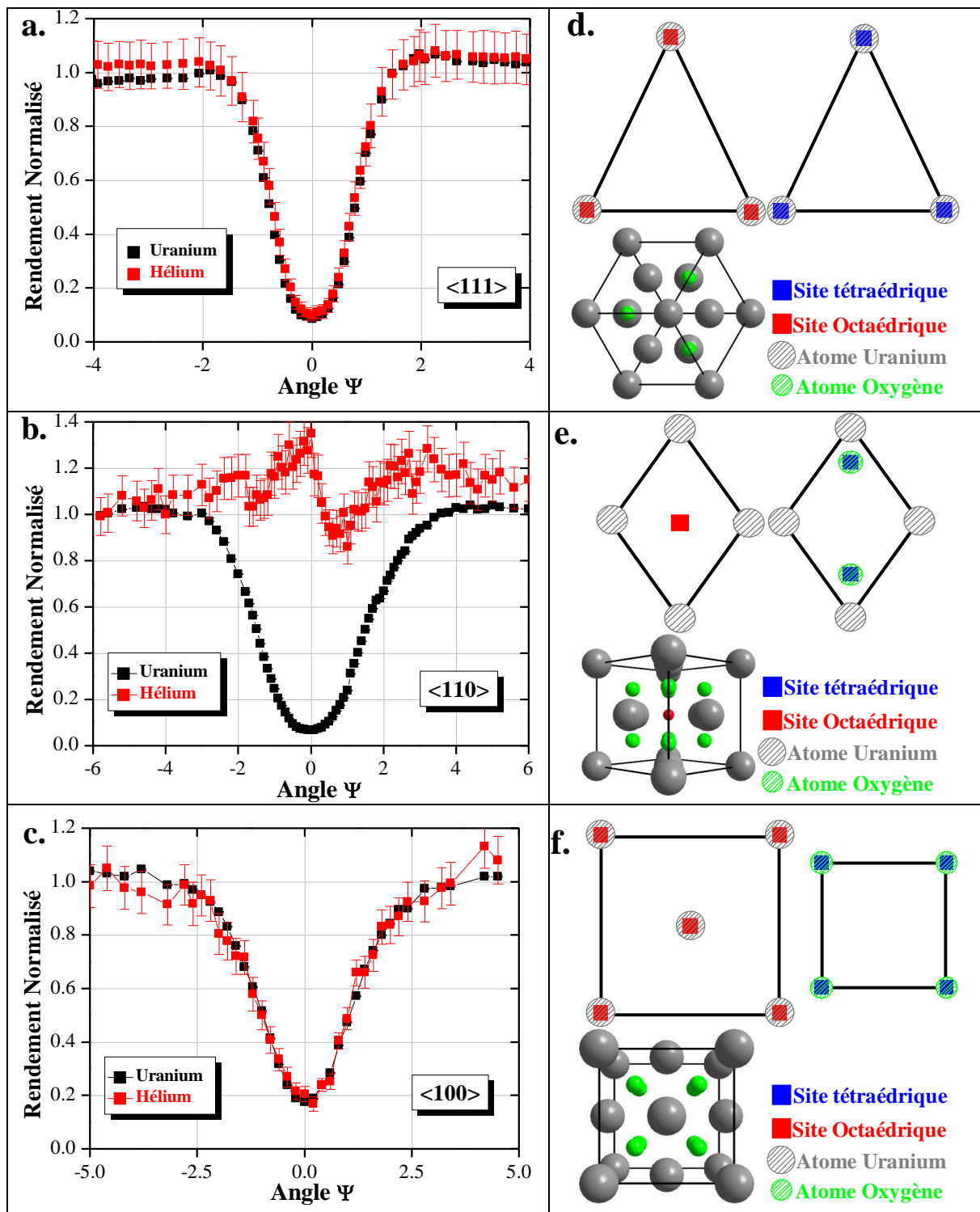


Figure IV.5 : a, b et c) Courbes de balayages angulaires enregistrées respectivement suivant les axes principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ pour le sous-réseau U et les atomes He d'un monocristal UO₂ implanté 2×10^{14} at.cm⁻². d, e et f) Projections en sites interstitiels octaédrique (carré rouge) et tétraédrique (carré bleu) dans une structure cubique à faces centrées suivant les trois axes cristallographiques. Les cercles gris et verts hachurés représentent les atomes du réseau. Les mesures de canalisation ont été réalisées avec des deutons de 500 keV.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

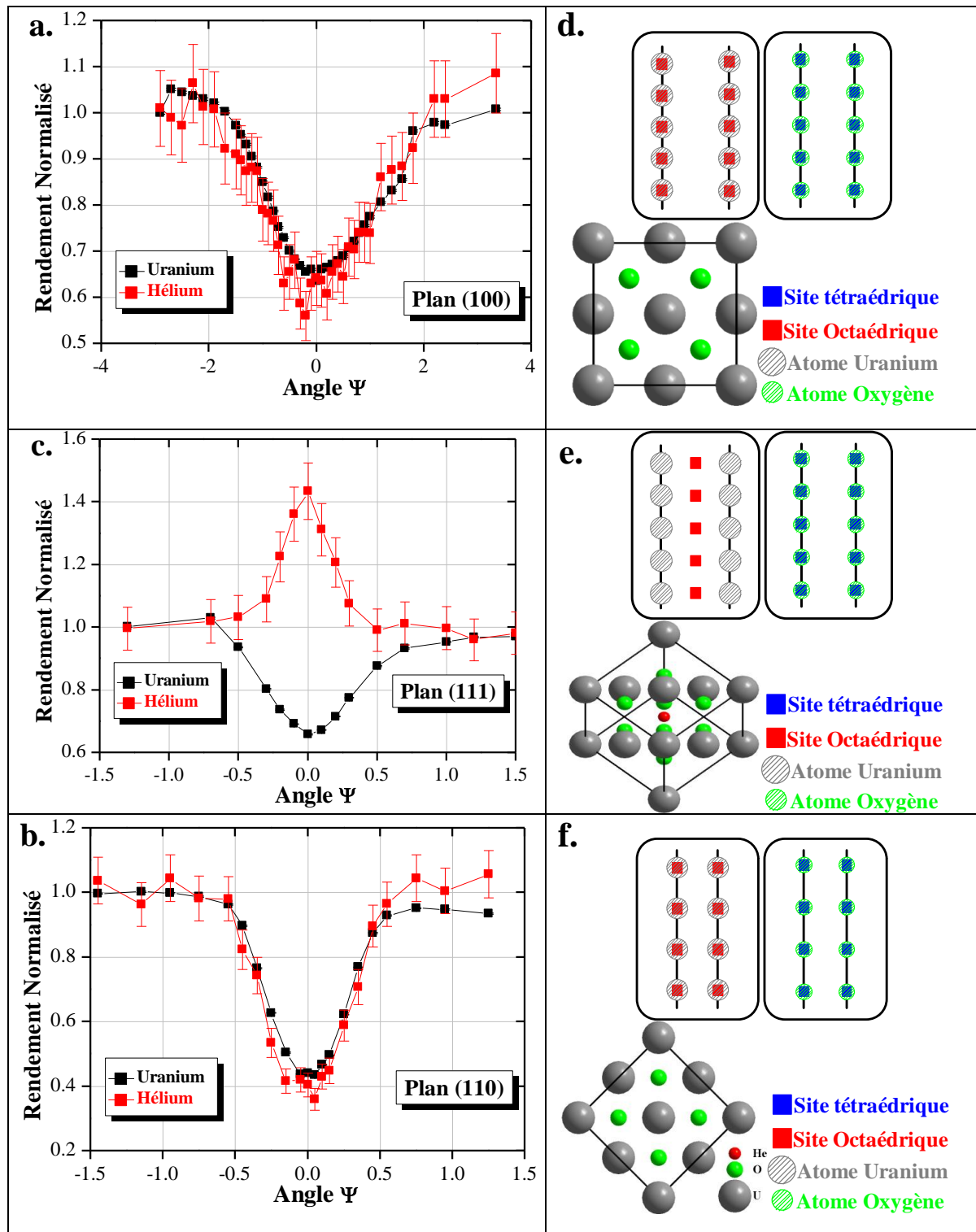


Figure IV.6 : a, b et c) Courbes de balayages angulaires enregistrées respectivement suivant les plans principaux (100), (111) et (110) pour le sous-réseau U et les atomes He d'un monocristal UO_2 implanté $2 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$. d, e et f) Projections en sites interstitiels octaédrique (carré rouge) et tétraédrique (carré bleu) dans une structure cubique à faces centrées suivant les trois plans cristallographiques. Les cercles verts hachurés représentent les atomes du réseau. Les mesures de canalisation ont été réalisées avec des deutons de 500 keV.

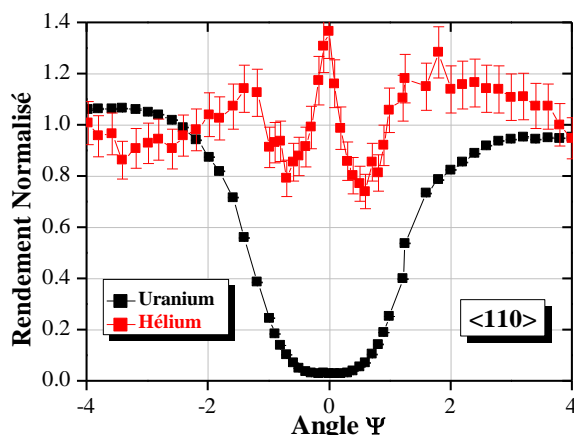


Figure IV.7 : Courbes de balayages angulaires réalisées avec des deutons de 950 keV suivant l'axe principal $\langle 110 \rangle$ pour le sous-réseau U et les atomes He sur un monocristal UO₂ implanté 1×10^{15} at.cm⁻².

IV.3.2.c. Quantifications et interprétations des résultats

Le code McChasy [17], développé à l'Institut Soltan pour les Recherches Nucléaires de Varsovie, décrit dans le deuxième chapitre (voir [section II.1.7](#)), a été utilisé pour simuler les balayages angulaires des signaux du sous-réseau uranium et de l'hélium. Nous précisons que les simulations ont été effectuées uniquement sur les axes cristallographiques et pour les expériences réalisées avec un faisceau de deutons de 500 keV.

Les paramètres introduits dans le programme de simulation peuvent être classés en deux catégories. Il y a ceux qui sont fixes comme l'énergie du faisceau d'implantation (³He 50 keV), l'énergie du faisceau d'analyse (D⁺ 500 keV), les angles d'entrée et de sortie des deutons par rapport à l'échantillon, et les angles de balayages angulaires (l'angle Ψ entre la direction du faisceau et l'axe). La deuxième catégorie de paramètres, considérés comme variables, concerne principalement les fractions d'atomes du réseau déplacés de leurs sites habituels, les fractions d'atomes d'hélium distribués aléatoirement dans la matrice et les amplitudes de vibration thermique des atomes du réseau et de l'hélium. Cette deuxième catégorie de paramètres a été ajustée pour aboutir à une superposition des courbes de balayages angulaires expérimentales et simulées.

IV.3.2.c.i. Localisation dans un cristal parfait

Les premières simulations ont été effectuées, en considérant que le cristal UO₂ était parfait (sans déplacements d'atomes d'uranium et d'oxygène), avec la localisation de tous les atomes d'hélium dans les sites octaédriques. Les amplitudes des vibrations thermiques des atomes U et O introduites dans le programme sont : $u_U = 7$ pm, $u_O = 10$ pm et $u_{He} = 10$ pm. Les amplitudes des atomes du réseau (U,O) ont été vérifiées par Tuross et al. [13] sur un monocristal UO₂ vierge durant les analyses de canalisation.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Les résultats des simulations pour l'échantillon implanté, tracés en lignes continues sur la **Figure IV.8**, montrent clairement que ce modèle n'est pas satisfaisant. En effet, les ajustements des courbes expérimentales du signal uranium sont mauvais du fait que nous n'avons pas tenu compte des fractions d'atomes d'uranium déplacés de leur site. Le rendement minimum χ_{\min} (U) obtenu expérimentalement suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ est de 0,086 ; il est deux fois supérieur à celui simulé par MaChasy 0,036. De plus, le rendement d'hélium obtenu par les simulations suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ est sous forme d'un pic, ce qui ne correspond pas à la forme enregistrée expérimentalement. Pour aboutir à des résultats proches de balayages expérimentaux, une excursion des paramètres d'entrée est nécessaire et c'est l'objectif du prochain paragraphe.

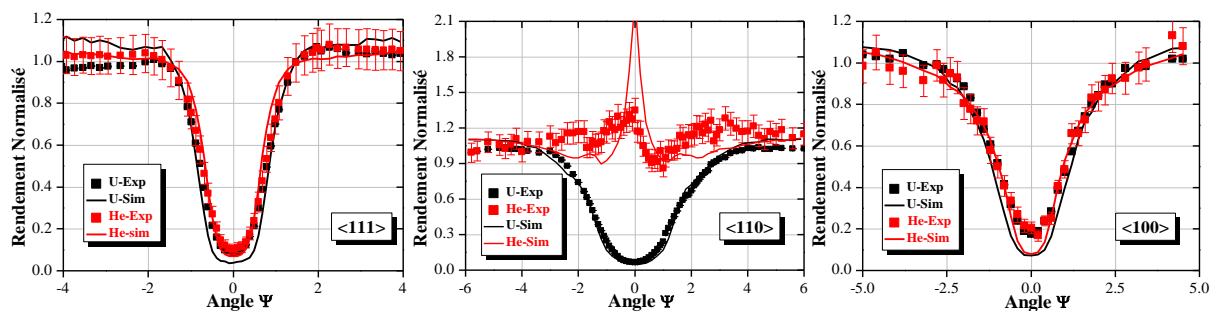


Figure IV.8 : Courbes de balayages angulaires enregistrées suivant les axes principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ pour le sous-réseau U et les atomes He pour un monocristal UO_2 implanté 2×10^{14} at.cm^{-2} . Simulations (lignes continues) ont été réalisées en utilisant l'hypothèse que tous les atomes d'hélium sont positionnés dans les sites octaédriques d'un cristal UO_2 parfait. Les mesures de canalisation et les simulations ont été réalisées avec des deutons de 500 keV.

IV.3.2.c.ii. Localisations dans un cristal fauté

La simulation McChasy permet d'introduire des déplacements d'atomes du réseau et/ou différentes fraction de population en site préférentiel ou en position aléatoire. Nous avons introduit une configuration qui permettrait d'expliquer la forme atypique du signal hélium suivant l'axe $\langle 110 \rangle$. Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Une fraction f_1 d'atomes d'uranium est positionnée dans des sites octaédriques;
- Une fraction f_2 d'atomes du réseau (atomes U et O) a été déplacée aléatoirement dans la maille cristalline et le reste des atomes sont localisés dans leurs sites;
- La plupart des atomes d'hélium sont positionnés dans les sites octaédriques et une fraction f_3 est distribuée d'une manière aléatoire dans la structure cristalline.

Pour expliquer notre choix de la localisation d'une fraction d'atomes d'uranium (f_1) dans les sites octaédriques, nous avons schématisé les arrangements atomiques (U,O,He) vus par le faisceau d'analyse (D^+) suivant l'axe cristallographique $\langle 110 \rangle$. Rappelons que les atomes d'hélium suivant cet axe sont visibles, et d'après la **Figure IV.9** ils forment une chaîne entre les rangées d'atomes du réseau. Supposons qu'une fraction d'atomes d'uranium

Localisation de l'hélium dans la matrice UO₂

est positionnée dans les sites octaédriques, celle-ci empêchera certainement la détection des atomes d'hélium localisés tout le long de ces canaux, ce qui expliquerait ainsi la forme du signal hélium suivant l'axe $\langle 110 \rangle$. Les atomes du réseau déplacés (aléatoirement ou dans des sites octaédriques) dans la matrice vont participer à l'augmentation de χ et la diminution de la largeur à mi-hauteur du DIP sur l'uranium. La distribution aléatoire de l'hélium dans le réseau cristallin va nous permettre de réduire également la hauteur du pic à $\Psi = 0^\circ$ comme observé expérimentalement. Voilà les raisons qui ont motivées le choix de ce modèle.

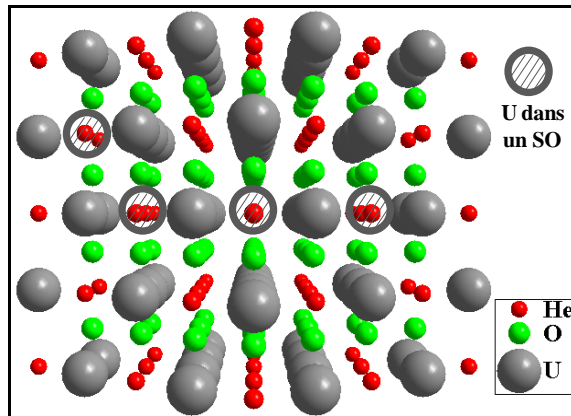


Figure IV.9 : Arrangements atomiques suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ du cristal UO₂ vus par le faisceau d'analyse.

Les meilleures simulations des DIP expérimentaux suivant les trois axes pour les deux signaux hélium et uranium, représentées par les lignes continues sur la **Figure IV.10**, sont obtenues pour les valeurs $f_1 = 3\%$; $f_2 = 7\%$; $f_3 = 3\%$. Les simulations reproduisent d'une façon satisfaisante les balayages angulaires expérimentaux et mettent en exergue la pertinence de l'utilisation des simulations numériques pour l'interprétation des résultats obtenus par les techniques RBS/C et NRA/C.

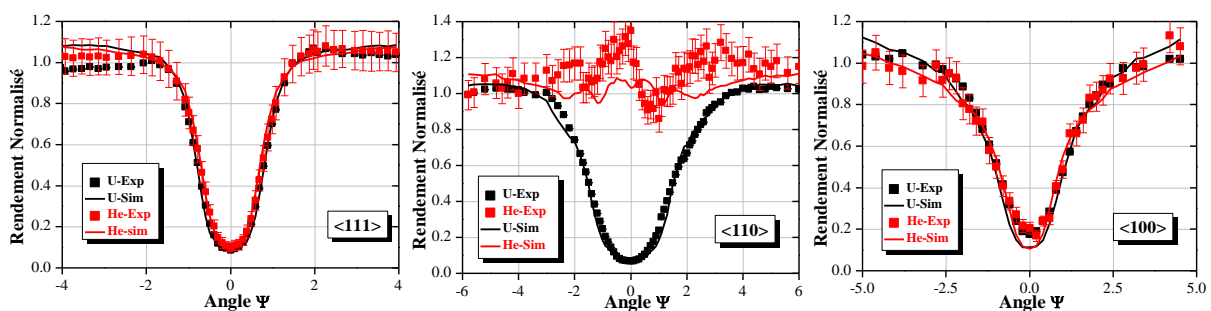


Figure IV.10 : Courbes de balayages angulaires enregistrées suivant les axes principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ pour le sous-réseau U et les atomes He sur un monocristal UO₂ implanté 2×10^{14} at.cm⁻². Les simulations (lignes continues) ont été réalisées en utilisant les valeurs suivantes des paramètres du modèle présenté : $f_1 = 3\%$; $f_2 = 7\%$; $f_3 = 3\%$. Les mesures expérimentales et les simulations ont été réalisées avec des deutons de 500 keV.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Nous obtenons une fraction de 97 % d'atomes d'hélium positionnés en site octaédrique et de 3 % distribuée aléatoirement dans la matrice. Ces résultats indiquent la solubilité de l'hélium dans UO_2 est supérieur ou égale à $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ ou $4,63 \times 10^{-3} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Cette valeur est au-dessous de celle mesurée par Rufe et al. [18] et largement supérieure à celle obtenue par Sung et al. [19] sur des monocristaux. Notons que la forme particulière du DIP suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ enregistré sur l'hélium est moins correctement simulée. Les écarts constatés entre les résultats expérimentaux et simulés sont peut-être dus à la présence de défauts plus complexes qui ne sont pas pris en compte dans le présent modèle. Nous avons une certitude sur la localisation d'hélium dans les sites octaédriques, par contre il reste à définir sa position exacte dans le site (centre du site ou décalé).

L'un des principaux inconvénients de ces simulations est le manque d'informations sur le(s) site(s) de la localisation des impuretés distribuées aléatoirement dans le réseau cristallin. En effet, nous sommes incapables de prédire quel est le site (lacunes d'uranium ou d'oxygène) qui est énergétiquement favorable à l'insertion de la fraction de 3 % d'hélium. D'après les calculs théoriques (voir **Tableau IV.5**), réalisés par plusieurs auteurs [5;16;20], la lacune d'uranium est un autre site plus stable pour l'hélium dans la matrice UO_2 . Les résultats de Yun et Crocombette révèlent que l'énergie d'incorporation d'hélium en site substitutionnel d'uranium est la plus faible. L'ensemble des auteurs sont unanimes sur le fait que la lacune d'oxygène est le site le moins favorable pour recueillir un atome d'hélium.

	He- V_U	He- V_O	He-SIO
Crocombette [16]	0,2	1,8	1,3
Freyss [5]	0,4	2,4	-0,1
Yun [20]	1,8	3,2	2,5

Tableau IV.5 : Energies d'incorporation d'hélium calculées par différentes méthodes dans l' UO_2 pour les différents sites de la structure fluorine : le site d'uranium (V_U), le site d'oxygène (V_O) et le site interstitiel octaédrique (SIO).

IV.3.2.c.iii. Position de l'hélium dans un site octaédrique

Des simulations Monte-Carlo complémentaires ont été effectuées dans l'objectif de vérifier la position exacte de l'hélium dans le site octaédrique. Les calculs sont réalisés en considérant que la position d'hélium dans le site octaédrique évolue légèrement suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Comme nous pouvons le voir sur la **Figure IV.11**, le centre du site octaédrique est représenté par le point rouge, dont les coordonnées spatiales sont (0,5;0,5;0,5). Cinq autres positions, représentées avec un code de couleur différents, ont été prises en compte avec à chaque fois un petit décalage par rapport aux coordonnées du point représentant le centre du site.

La **Figure IV.12** montre qu'un déplacement relativement faible (0,01 ; 0,01 ; 0,01) de l'hélium dans le site octaédrique induit un changement notable des DIP d'hélium simulés, le meilleur ajustement reste le centre du site octaédrique à savoir le point représenté par les coordonnées spatiales (0,5;0,5;0,5). Dans le cas du signal uranium, aucun changement notable

n'a été constaté entre les spectres expérimentaux et les DIP simulés lorsque la position de l'atome de He change dans le site octaédrique. Le résultat de ces simulations confirme l'hypothèse de la localisation de l'hélium dans le centre des sites interstitiels octaédriques.

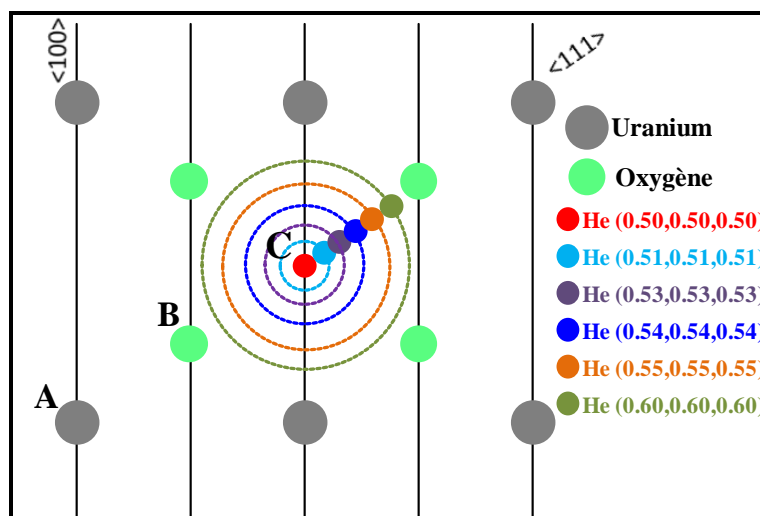


Figure IV.11 : Représentation dans un fragment de plan atomique (110) l'évolution de la position d'hélium dans un site octaédrique suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Les trois lettres A, B et C désignent respectivement : atome d'uranium, atome d'oxygène et le site octaédrique.

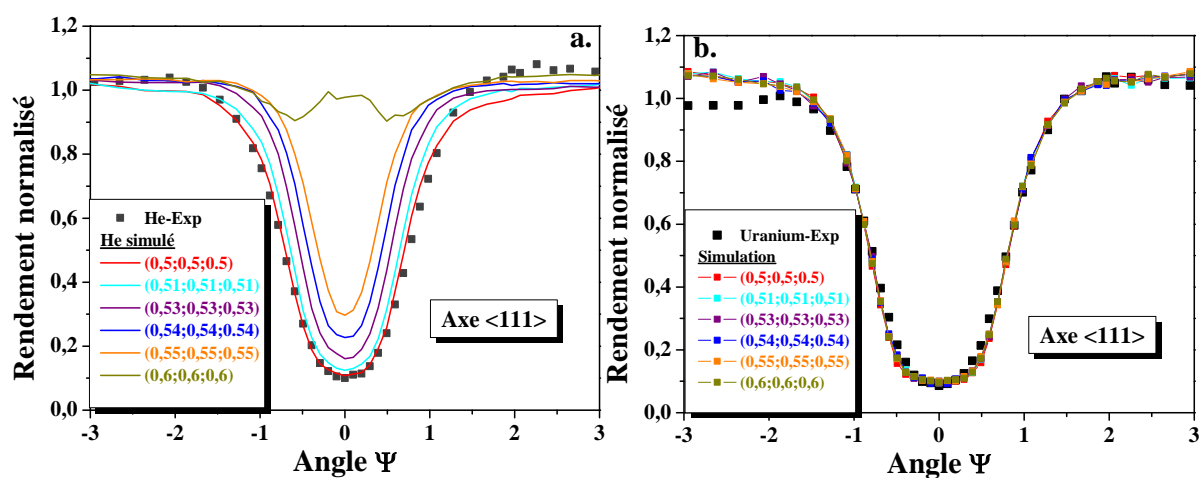


Figure IV.12 : a) Evolution du signal hélium en fonction de son positionnement dans le site octaédrique. b) Evolution du signal uranium après déplacement des atomes d'hélium. Les simulations ont été réalisées avec des deutons de 500 keV.

IV.3.3. Localisation de l'hélium après recuit

En fonction de la température de recuit, les défauts lacunaires induits par l'implantation des ions ^3He peuvent se recombinaison et conduire à une réorganisation du réseau cristallin. Nous pouvons nous attendre à ce que cette réorganisation structurale puisse modifier radicalement l'emplacement des atomes d'hélium, conduisant ainsi à un éventuel

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

changement de son site de localisation préférentielle. A contrario, sa mobilité par effet thermique peut mener à sa précipitation sous forme de clusters ou de bulles et/ou à son relâchement en dehors du matériau. Tous ces phénomènes dépendent de la température à laquelle les atomes d'hélium, les lacunes d'uranium et d'oxygène deviennent mobiles dans le dioxyde d'uranium. La partie qui va suivre traite d'abord de la désorption de l'hélium en fonction de la température de recuit dans l' UO_2 . Les résultats de cette étude de désorption ont permis de fixer les conditions de recuits ex-situ (température, durée de recuit) des échantillons dédiés à l'étude de la localisation de l'hélium en fonction de la température.

IV.3.3.a. Désorption de l'hélium en température

La désorption de l'hélium a été mesurée en fonction de la température de recuit à l'aide de la technique NRA. Le but principal de cette expérience est de déterminer la température seuil du relâchement de l'hélium. La courbe de désorption nous renseigne sur la quantité d'hélium restante à une température donnée. Les mesures de relâchement de l'hélium ont été réalisées sur un échantillon monocristallin implanté hélium 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. L'échantillon a été introduit dans le dispositif DIADDHEM (voir [section II.1.4](#)) pour subir un traitement thermique jusqu'à 1000°C sous vide secondaire. La mesure de désorption consiste à envoyer un faisceau de deutons de 550 keV sur l'échantillon et à compter les protons émis lors des réactions ${}^3\text{He}$ (${}^2\text{H}$, ${}^4\text{He}$) ${}^1\text{H}$ tout en effectuant un recuit in-situ pendant l'analyse. La [Figure IV.13](#) montre la quantité d'hélium relâchée en fonction de la température. La séquence de montée en température est également présentée (symboles carrés bleu).

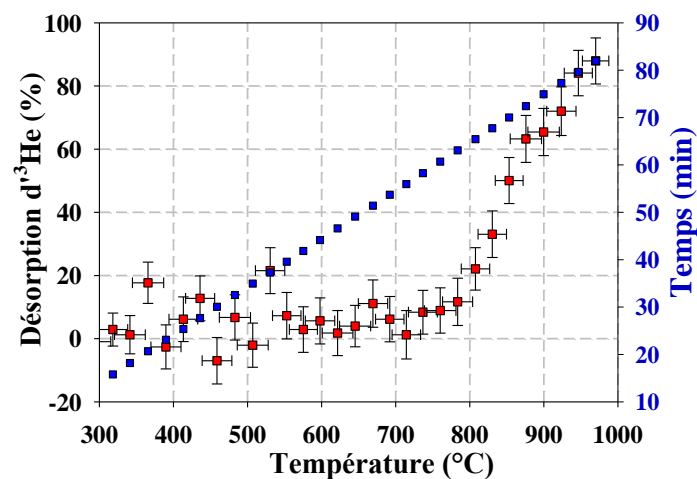


Figure IV.13 : Courbe de désorption de l'hélium en fonction de la température d'un échantillon UO_2 implanté à une fluence d'hélium de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

D'après la [Figure IV.13](#), entre 300°C et 700°C la quasi-totalité de l'hélium reste occlus dans l'échantillon, ce qui n'exclut pas sa migration dans cette plage de température. La désorption de l'hélium est initiée uniquement à partir de 700°C . La cinétique de désorption devient importante à partir de 800°C pour atteindre un taux de désorption de l'ordre de 90 % à 1000°C . Une fraction estimée à 10 % reste occluse dans l'échantillon.

IV.3.3.b. Evolution en température de la position d'hélium

Nous avons vu dans la [section IV.3.2](#) que la quasi-totalité des atomes d'hélium occupe le centre des sites octaédriques de la maille cristalline UO₂. Dans cette partie nous allons étudier l'évolution de cette position en fonction de la température.

IV.3.3.b.i. Monocristaux analysés

Six monocristaux UO₂ ont été implantés à température ambiante avec des ions ³He⁺ d'énergie de 50 keV à une fluence de 1×10^{15} at.cm⁻². Cinq d'entre eux (voir le [Tableau IV.6](#)) ont été recuits sous vide à des températures différentes (Les conditions de recuits sont reportées dans l'[Annexe A2](#)). Les échantillons Xa9a et Xa7 ont subi respectivement des traitements thermiques à 200°C et 300°C pendant 1 heure, températures auxquelles un stade de recuit de défauts a été observé par PAS (voir [section III.4.1.a](#)). Les échantillons Xa9b et Xa5 ont été recuits respectivement à 700°C et 800°C. La température de 700°C correspond à la phase d'initiation du relâchement de l'hélium et la température de 800°C à une grande cinétique de désorption. Pour ces deux échantillons, la durée du recuit a été réduite à 30 minutes pour limiter le relâchement et donc préserver notre capacité à sonder l'He par NRA/C. Nous avons également choisi d'explorer la température de 600°C car la rétention de la totalité de l'hélium n'est pas la signature de sa non mobilité.

Nom	Implantation			Recuit		Analyse	
	Particule	E _{He} (keV)	F (at.cm ⁻²)	Tps (min)	T (°C)	E _{D+} (keV)	Signal
Xa9a	³ He	50	1×10^{15}	-	-	950	U, O et He
Xa7				60	200		
Xa11c				60	300		
Xa8				60	600		
Xa9b				30	700		
Xa5				30	800		

Tableau IV.6 : Récapitulatif des monocristaux utilisés dans le cadre de l'étude de la localisation d'hélium par NRA/C dans le réseau cristallin UO₂ en fonction de la température.

IV.3.3.b.ii. Résultats des mesures NRA/C et RBS/C

Les monocristaux UO₂ ont été analysés par RBS/C et NRA/C pour localiser l'hélium après recuit suivant les deux axes principaux <111> et <110>. Les mesures suivant l'axe <100> et les trois plans principaux du cristal n'ont pas pu être réalisées à cause de la petite taille des échantillons. Nous tenons à préciser que ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un faisceau de deutons de 950 keV et les résultats des balayages angulaires suivant les deux axes pour les trois atomes (U,O et He) des échantillons ont été tracés sur les [Figure IV.14](#) et [Figure IV.15](#). Les résultats des mesures NRA/C ont permis de déterminer aussi la fraction d'He relâchée après chaque recuit (voir la [Figure IV.16](#)), en comparant l'intégrale du signal He en position Random proche de l'axe <111> pour chaque température à celle mesurée dans l'échantillon non recuit.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

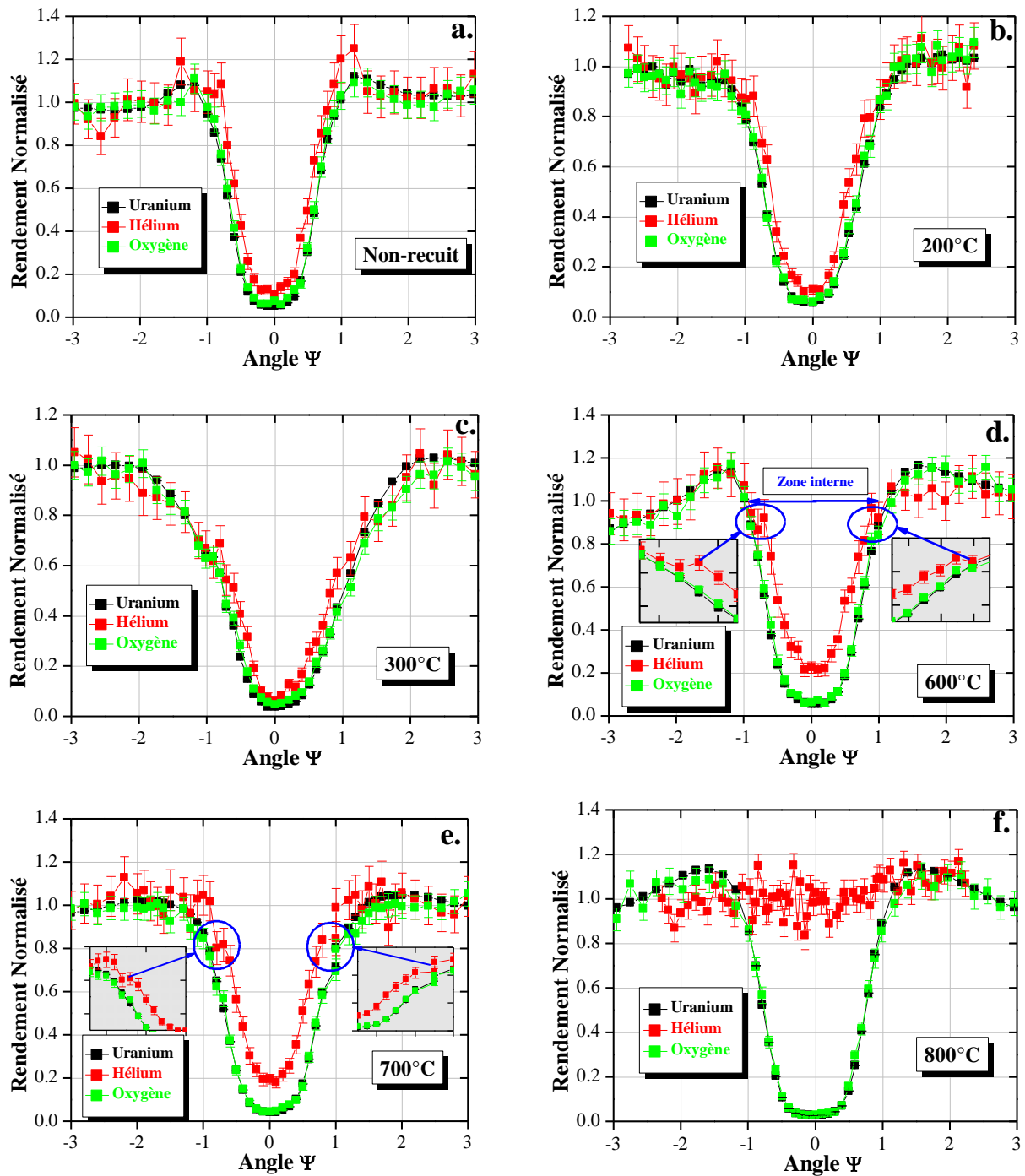


Figure IV.14 : Évolution en fonction de la température de recuit des balayages angulaires réalisés suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ sur des monocristaux implantés hélium 3 d'énergie de 50 keV à la fluence 1×10^{15} at.cm⁻². a) tel qu'implanté, b) 200°C, c) 300°C, d) 600°C, e) 700°C et f) 800°C. Les mesures ont été réalisées avec des deutons de 950 keV.

Localisation de l'hélium dans la matrice UO₂

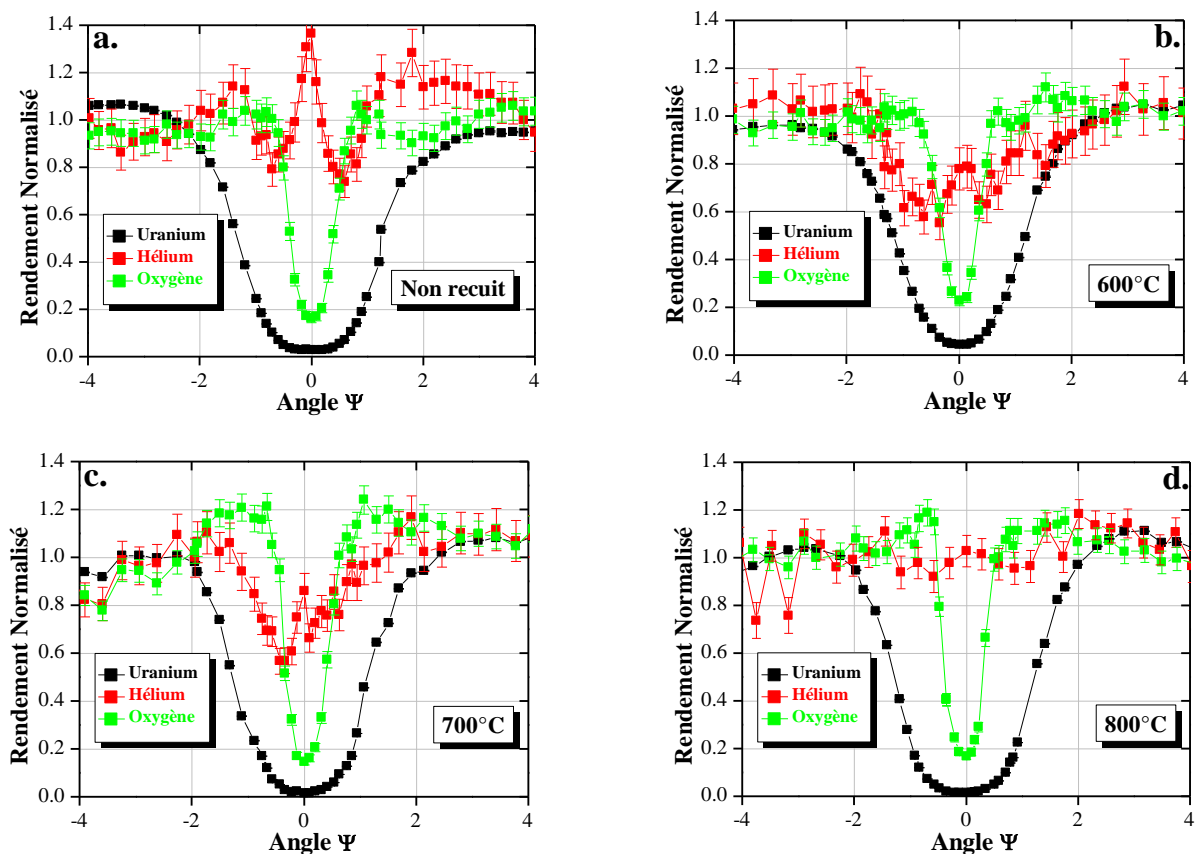


Figure IV.15 : Évolution en fonction de la température de recuit des balayages angulaires réalisés suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ sur des monocristaux implantés ^3He d'énergie de 50 keV à la fluence $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. a) tel qu'implanté, b) 600°C, c) 700°C et d) 800°C. Les mesures ont été réalisées avec des deutons de 950 keV.

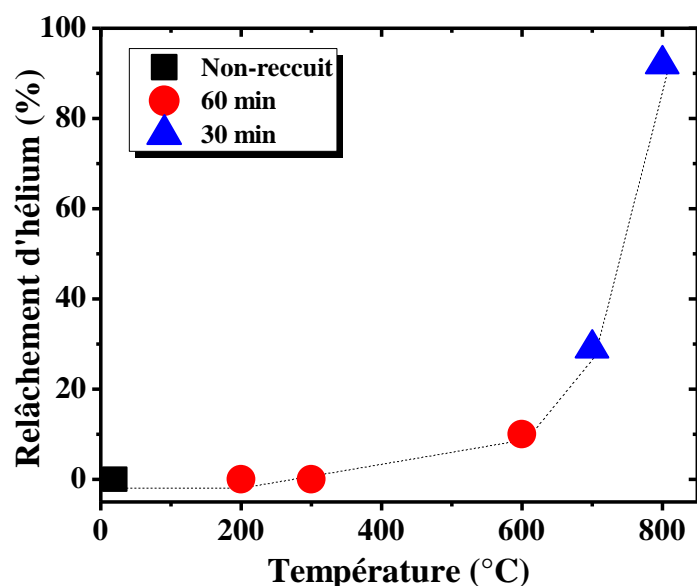


Figure IV.16 : Quantités d'hélium relâchées déduites des mesures de canalisation avec des deutons de 950 keV sur les monocristaux d'UO₂ implantés et recuits à différentes températures.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Recuit à 200°C/1h et à 300°C/1h

La **Figure IV.16** révèle que la fraction d'hélium relâchée est quasiment nulle pour les deux températures. Les courbes de balayage angulaires suivant l'axe $\langle 111 \rangle$, représentées sur la **Figure IV.14.b** et **Figure IV.14.c**, montrent une similitude du rendement hélium entre ces deux échantillons recuit à 200°C et 300°C et celui non recuit (voir **Figure IV.14.a**). De plus, le rendement du signal hélium pour les trois échantillons a une forme similaire à celui de l'uranium. Malheureusement, l'analyse suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ n'a pas pu être effectuée en raison de la petite taille des échantillons.

Recuit à 600°C/1h

Une fraction des atomes d'hélium d'environ 10 % a été relâchée, ce qui démontre que la mobilité des atomes d'hélium dans la matrice est effective dès 600°C. La **Figure IV.14.c** montre clairement que le balayage angulaire He se détache de celui de l'oxygène et de l'uranium suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ dans la zone interne du DIP. Des petits épaulements, indiqués avec des flèches en bleue, sont visibles pour des angles Ψ de $-0,7^\circ$ et $+0,9^\circ$. Ces épaulements pourraient être la preuve d'un faible déplacement de l'hélium dans les sites octaédriques. Suivant l'axe $\langle 111 \rangle$, le rendement He pour $\Psi = 0^\circ$ passe de 0,101 à température ambiante à une valeur deux fois supérieure à 600°C (0,226), indiquant ainsi une augmentation de 45 % du rendement de l'hélium après recuit. La **Figure IV.15.b** révèle également, suivant l'axe $\langle 110 \rangle$, une forte diminution du rendement hélium à $\Psi = 0^\circ$. En effet, par rapport à l'échantillon non recuit, la hauteur du pic a baissé de 57 %.

Recuit à 700°C/30 min

Les balayages angulaires mesurés le long des deux axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (voir **Figure IV.14.d** et **Figure IV.15.c**) sur l'échantillon recuit à 700°C pendant 30 min ressemblent à ceux obtenus sur le monocristal recuit à 600°C/1h. Néanmoins, une analyse plus approfondie du signal hélium révèle des changements mineurs par rapport à 600°C. En effet, le pic d'hélium proche de l'axe $\langle 110 \rangle$ est plus étroit à 700°C. De plus, les petits épaulements observés à 600°C, sont plus prononcés après recuit à 700°C. Enfin, nous avons enregistré un taux de désorption de 29 % sur cet échantillon, une valeur trois fois supérieure à celle mesurée sur le recuit à 600°C.

Recuit à 800°C/30 min

Après recuits à 800°C, la quantité de l'hélium retenue dans l'échantillon est estimée à 10 % i.e. une fluence de l'ordre de 10^{14} at/cm². Les mesures de NRA/C montrent que le balayage angulaire représentant le rendement hélium ne forme plus un DIP suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ et un pic le long de l'axe $\langle 110 \rangle$. D'après la **Figure IV.14.e** et la **Figure IV.15.d**, le signal caractéristique de l'He ne présente aucune corrélation avec le signal U quelque soit l'axe analysé. En tenant compte des barres d'erreurs, le rendement He reste quasiment constant en fonction de l'angle Ψ .

IV.3.3.c. Discussions

IV.3.3.c.i. Quantifications des résultats expérimentaux

Comme nous l'avons mentionné dans le début de la [section IV.3.3.b](#), deux monocristaux ont été implantés ³He 50 keV à une fluence de 1×10^{15} at.cm⁻², puis recuits à des températures différentes (600 et 800°C). Les mesures de canalisation ont été réalisées sur ces échantillons avec des deutons de 500 keV. Les données de canalisation ont été traitées par la suite à l'aide des simulations McChasy. Nous avons repris le même modèle que nous avons utilisé pour simuler les balayages angulaires du cristal non recuit (voir [section IV.3.2.c.ii](#)), et nous avons fait varier les fractions d'atomes d'uranium déplacés et celle de l'hélium positionnée dans les sites octaédriques (voir [Tableau IV.7](#)).

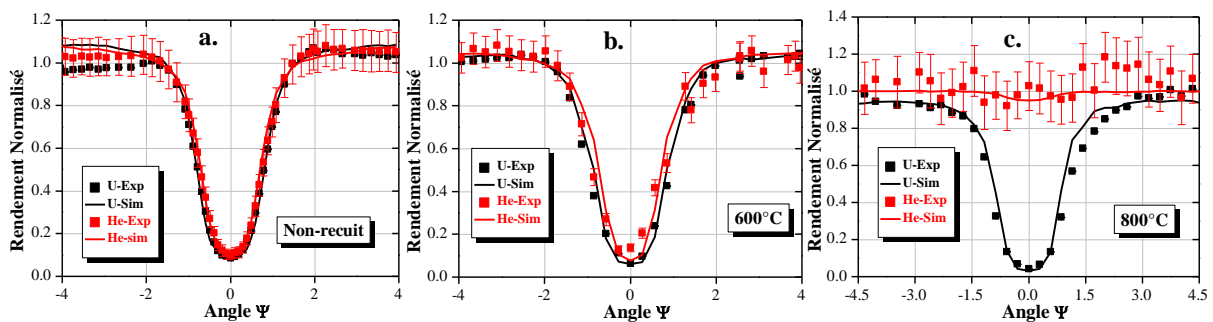


Figure IV.17 : Courbes de balayages angulaires enregistrées suivant l'axe principal <111> pour le sous-réseau U et les atomes He sur des monocristaux UO₂ implantés 1×10^{15} at.cm⁻². a) Non-recuit, b) Recuit à 600°C/1h, c) Recuit à 800°C/30 min. Les mesures de canalisation et les simulations McChasy ont été réalisées avec des deutons de 500 keV.

	f ₁ (%)	f ₂ (%)	f ₃ (%)
Non-recuit	3	7	3
600°C/ 60min	3	3	3
800°C/ 30min	0	0	95

Tableau IV.7 : Paramètres utilisés pour la simulation des DIP expérimentaux. f₁ et f₂ représentent respectivement la fraction d'atomes d'uranium positionnée dans des sites octaédriques et déplacée aléatoirement dans la maille cristalline; f₃ est la fraction d'hélium distribuée aléatoirement dans la structure cristalline.

Les résultats des simulations des balayages angulaires suivant l'axe <111> des monocristaux non recuits, recuit à 600°C et à 800°C, comparés aux données expérimentales, ont été tracés en lignes continues sur la [Figure IV.17](#). Ces simulations reproduisent parfaitement les DIP expérimentaux. Un accord satisfaisant est trouvé pour une fraction d'hélium de 97 % positionnée dans les sites octaédriques malgré un recuit à 600°C. En

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

revanche, un recuit thermique à 800°C pendant 30 minutes est suffisant pour aboutir à une distribution aléatoire de la majorité des atomes de l'hélium (95 %) retenue dans la matrice.

IV.3.3.c.ii. Interprétations des résultats

Les résultats des mesures de relâchement d'hélium, représentés sur la **Figure IV.13**, et ceux déduits à partir des mesures de canalisation (voir **Figure IV.16**) sont différents. D'après la courbe de relâchement réalisée en dynamique avec une pente de 10°C/min, la désorption d'hélium est initiée à partir de 700°C, or les mesures en isotherme enregistrent un taux de désorption de 10 % après recuit à 600°C pendant 60 minutes. Cette divergence est due à la cinétique des recuits (température, temps) qui est différente dans les deux cas. Les mesures de relâchement, effectuées dans le dispositif DIADDEM, sont réalisées en isochrone. La montée et la descente en température est de 10°/min, donc le temps de recuit entre les températures de 600°C à 700°C est de l'ordre de 10 minutes. Les recuits des monocristaux, utilisés dans l'étude de l'évolution de la localisation d'hélium, sont des recuits isothermes. A titre d'exemple, le recuit à 600°C a été effectué en maintenant l'échantillon à cette température pendant une heure.

Les mesures de relâchement à 200°C et 300°C ont montré une rétention de la totalité d'hélium dans ces gammes de températures (voir **Figure IV.16**). Les données de la technique de canalisation obtenues sur les échantillons recuits à 200°C et à 300°C ne permettent pas à elles seules de conclure sur la stabilité ou non de l'hélium dans les sites octaédriques. En effet, les mesures ont été effectuées uniquement suivant l'axe cristallographique <111> (voir **Figure IV.14**), et malheureusement sur cet axe là l'hélium est caché par les atomes de la matrice. Un éventuel déplacement d'hélium dans des sites substitutionnels (sites V_U ou V_O) est difficile à mettre en évidence sur l'axe <111>, car l'hélium sera toujours masqué par les atomes du réseau, mais en revanche sa localisation près du centre des sites octaédriques (i.e. un écart de quelques pourcents par rapport au centre du site octaédrique) pourrait modifier la forme de son signal. Les résultats des simulations McChasy des DIP réalisés sur un monocristal implanté He à une fluence de 1×10^{15} at.cm⁻² et recuit à 600°C (mesures réalisées avec des deutons de 500 keV) donnent une fraction d'hélium de 97 % (voir **Tableau IV.7**) localisée dans les sites octaédriques. Nous rappelons que la même fraction d'hélium (97 %) a été utilisée pour aboutir à une simulation satisfaisante des résultats de canalisation obtenus sur un monocristal non recuit. En outre, les coefficients de diffusion intragranulaire disponible dans la littérature sont de l'ordre de 10^{-18} m².s⁻¹ [15;21;22;23], ont tous été définis pour des températures allant de 700°C à 1100°C. Alors, nous pouvons supposer que les recuits effectués à des températures égales ou inférieures à 300°C ne modifient pas la localisation des atomes d'hélium dans les sites octaédriques.

L'interprétation des résultats des balayages angulaires sur les monocristaux recuits à 600°C est relativement complexe. Deux campagnes d'expériences ont été réalisées avec des deutons d'énergies différentes, les premières à 500 keV et les deuxièmes à 950 keV, et les mesures n'aboutissent pas exactement au même résultat. Le signal hélium obtenu suivant l'axe <111> (voir **Figure IV.17.b**), avec un faisceau de D⁺ de 500 keV, suit quasiment celui

Localisation de l'hélium dans la matrice UO₂

de l'uranium pour tous les angles de balayage. Par contre, un écart de rendement est visible, pour un angle Ψ qui varie de $-0,7^\circ$ à $+0,9^\circ$, entre les deux signaux (U,He) sondés avec des deutons de 950 keV (voir **Figure IV.14.d**). Nous précisons que le taux de relâchement de l'hélium est estimé à 10 % pour les mesures à 950 keV et moins de 3 % pour celles de 500 keV. Cette différence ne peut pas être liée à la condition d'analyse c'est-à-dire l'énergie des deutons puisque ces données sont des valeurs relatives. En revanche, les conditions de recuit sont certainement l'hypothèse la plus plausible permettant d'expliquer cette divergence. Les deux monocristaux ont été recuits séparément et la mesure de leur température, pendant le traitement thermique, a été effectuée avec deux pyromètres différents. Nous supposons que l'échantillon analysé avec des deutons de 500 keV a été recuit à une température inférieure à 600°C . Elle est peut être légèrement surestimée, ce qui explique par conséquent le taux très faible de relâchement d'hélium (moins de 3 %). Les résultats de balayage angulaires simulés sur cet échantillon mettent en évidence qu'une grande fraction des atomes d'hélium (97 % d'après les calculs McChasy) reste toujours stable dans les sites octaédriques. Par ailleurs, le rendement hélium obtenu avec des deutons de 950 keV, pour un $\Psi = 0^\circ$, augmente suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ et baisse suivant l'axe $\langle 110 \rangle$, en comparaison à l'échantillon tel qu'implanté. Ces changements indiquent que l'hélium est plus visible sur l'axe $\langle 111 \rangle$ et est légèrement caché par les atomes du réseau sur l'autre. Ce comportement est probablement dû à la localisation des atomes d'hélium proche des sites octaédriques ou à un phénomène de nucléation des bulles de gaz.

Les mesures de NRA/C, suivant les deux axes $\langle 111 \rangle$ (voir **Figure IV.14**) et $\langle 110 \rangle$ (voir **Figure IV.15**), effectuées sur l'échantillon recuit à 700°C pendant une demi-heure, ne révèlent pas de grand changement du comportement de l'hélium par rapport à 600°C .

Après recuit à 800°C pendant 30 min, le signal caractéristique de l'He ne présente plus de corrélation avec celui de l'uranium quelque soit l'angle que fait le faisceau d'analyse (500 keV ou 950 keV) avec les axes ou les plans cristallographiques (voir **Figure IV.14.f**, **Figure IV.15.d** et **Figure IV.17.c**). Ce comportement suggère que les atomes d'He ne sont plus localisés préférentiellement dans les sites octaédriques. Ils sont probablement distribués aléatoirement dans la maille cristalline. Les résultats des simulations donnent une fraction de 95 % des atomes d'hélium (voir **Tableau IV.7**) qui sont localisés d'une façon aléatoire dans l'échantillon. A cette température l'hélium peut diffuser sur des longues distances. Ainsi, une fraction (90 %) est relâchée en dehors de l'échantillon et une autre (10 %) reste piégée. La quantité d'hélium résiduelle correspond à une fluence en hélium de 1×10^{14} at.cm⁻². Cet hélium retenu est vraisemblablement piégé dans des défauts ou précipité sous forme de bulles. Dans la littérature, nous trouvons quelques études réalisées sur la précipitation de l'hélium dans l'UO₂. Sattonnay et al. [1;8] ont implanté des monocristaux en hélium 3 d'énergie de 7 keV à des fluences de 7×10^{15} at.cm⁻² et à $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻² (concentrations respectives d'environ 1 at.% et 5 at.% au centre des échantillons). Des bulles d'hélium apparaissent en MET après recuit à 600°C et la taille de ces bulles est d'environ 25 nm à basse fluence et atteint de 100 à 200 nm à la plus haute fluence. Le travail réalisé par Roudil et al. [24] a confirmé cette formation de bulles d'hélium dans l'UO₂.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

IV.3.4. Résumé

La méthode de canalisation couplée à la technique NRA et RBS est un outil puissant pour étudier la localisation de l'hélium dans le matériau UO_2 . Après implantation, la technique a révélé qu'une grande fraction des atomes d'hélium est positionnée dans les sites interstitiels octaédriques de la matrice UO_2 . Ce résultat est confirmé par les simulations McChasy qui montrent une localisation de 97 % des atomes d'hélium au centre de ces sites. Pour des températures de recuits inférieures à 600°C , il semble que l'hélium reste stable dans ces sites. De 600°C jusqu'à 700°C , l'hélium devient mobile et sa position dans le site octaédrique évolue légèrement. Pour cette gamme de température, nous supposons que les fractions d'hélium retenues, estimées à 90 % pour le recuit à $600^\circ\text{C}/60\text{min}$ et 70 % pour celui à $700^\circ\text{C}/30\text{min}$, sont localisées proche des sites octaédriques. Après recuit à 800°C pendant 30min, la majorité des atomes d'hélium, évaluée à 95 % d'après les calculs McChasy, est distribuée aléatoirement dans la matrice. Cette caractéristique peut être associée à la précipitation des atomes d'hélium sous forme de bulles.

Pour finaliser cette étude, il serait nécessaire de faire des analyses et des simulations (Monte-Carlo) complémentaires. Il faudrait d'abord simuler, à l'aide du code McChasy, les résultats des mesures de canalisation réalisées avec des deutons de 950 keV. Ces simulations pourraient permettre de vérifier la stabilité des atomes d'hélium dans les sites octaédriques à des températures inférieures à 600°C . Elles pourront également déterminer si l'hélium est localisé proche des sites octaédriques à 700°C . En perspective, il faudrait réaliser des mesures de canalisation, suivant les axes principaux d'un monocristal implanté à une forte fluence (supérieures à $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$) pour sonder éventuellement la précipitation de l'hélium. Les résultats de cette étude peuvent être couplés à des analyses par microscopie électronique à transmission.

IV.4. Etude de l'endommagement de l' UO_2 induit par l'hélium

Nous avons vu dans la section précédente que la plupart des atomes d'hélium sont localisés dans les sites octaédriques de la maille cristalline UO_2 après implantation. Une très faible fraction de ces atomes est peut être piégée dans les défauts lacunaires. Une évolution de cette localisation a été constatée à une température de recuit supérieure à 600°C . En outre, une fraction d'hélium de 10 % reste piégée dans les échantillons après recuit à 800°C . Les changements de la localisation d'hélium ont lieu à des températures auxquelles les défauts lacunaires deviennent mobiles. Sous l'effet de la température ces défauts peuvent s'agglomérer pour former des gros défauts et/ou s'éliminer directement près de la surface. Dans le [Chapitre 3](#), un stade d'évolution des défauts, induits par les implantations aux ions iode dans le dioxyde d'uranium, a été constaté dans cette gamme de température. Il correspond peut être à la migration des lacunes d'uranium et d'oxygène. La suite de ce quatrième chapitre est consacrée à l'étude de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions hélium et l'évolution du matériau en fonction de la température de recuit. Elle est composée de deux parties :

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

- ❑ La première partie traite de la restauration des deux sous-réseaux U et O après implantation et après recuit au moyen de la RBS-C et de la NRA-C.
- ❑ La deuxième partie est consacrée à l'étude, par SPBDBS, de l'évolution des défauts en fonction de la fluence et de la température en présence d'hélium.

IV.4.1. Restauration des sous-réseaux U et O

En utilisant simultanément les deux techniques NRA/C et RBS/C, nous avons la possibilité de suivre l'endommagement des sous-réseaux U et O du matériau UO₂ implanté. Les rendements correspondant aux deux sous-réseaux peuvent évoluer en fonction des conditions d'implantations. En effet, l'exposition d'un échantillon UO₂ à un faisceau d'hélium provoquera un désordre dans le cristal qui se traduira par une augmentation des rendements d'oxygène et d'uranium notamment en position canalisée. En revanche, un traitement thermique effectué sur le matériau UO₂ endommagé pourrait conduire à la baisse des rendements et par conséquent à la restauration des sous-réseaux O et U.

IV.4.1.a. Caractérisation d'un monocristal implanté

Dans cette étude, les mesures de canalisation ont été réalisées avec un faisceau de deutons de 950 keV sur un monocristal UO₂ implanté avec des ions ³He d'énergie de 50 keV à une fluence de 1×10^{15} at.cm⁻². La **Figure IV.18** représente la variation des rendements U et O suivant les trois axes cristallographiques <111>, <110> et <100>. Sur la même figure, nous pouvons également voir les projections dans l'espace à 3D de la maille cristalline suivant les trois axes principaux du cristal.

Les courbes de balayages angulaires sur les deux sous-réseaux U et O obtenues suivant les trois axes sont quasi-symétriques, indiquant un bon alignement du faisceau de deutons avec les axes cristallographiques. Sur la **Figure IV.18.a** relative aux mesures réalisées suivant l'axe <111>, le balayage angulaire relatif à la présence de l'oxygène a globalement la même forme que celle enregistrée sur l'uranium. Cependant, il est clairement en désaccord avec celui-ci mesuré suivant les deux autres axes <110> et <100> (voir **Figure IV.18.b** et **Figure IV.18.c**). En effet, le signal oxygène enregistré suivant l'axe <111> est plus large en comparaison à ceux enregistrés suivant les autres axes. Comme répertorié dans le **Tableau IV.8**, la valeur de l'angle $\Psi_{1/2}$ des DIP oxygène suivant les axes <110> et <100> est d'environ 0,4° et celle de l'axe <111> est de 0,7°. Le rendement en position canalisée du signal oxygène est de 0,08 sur l'axe <111>, une valeur deux fois moins importante à celle enregistrée sur les deux autres axes (0,16). Il faut souligner que les mesures de canalisation montrent un DIP plus large pour le signal uranium suivant l'axe <110> avec un χ_{\min} de 0,03. Ce dernier est nettement moins important que ceux enregistrés sur les axes <111> et <100> (respectivement 0,052 et 0,046).

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

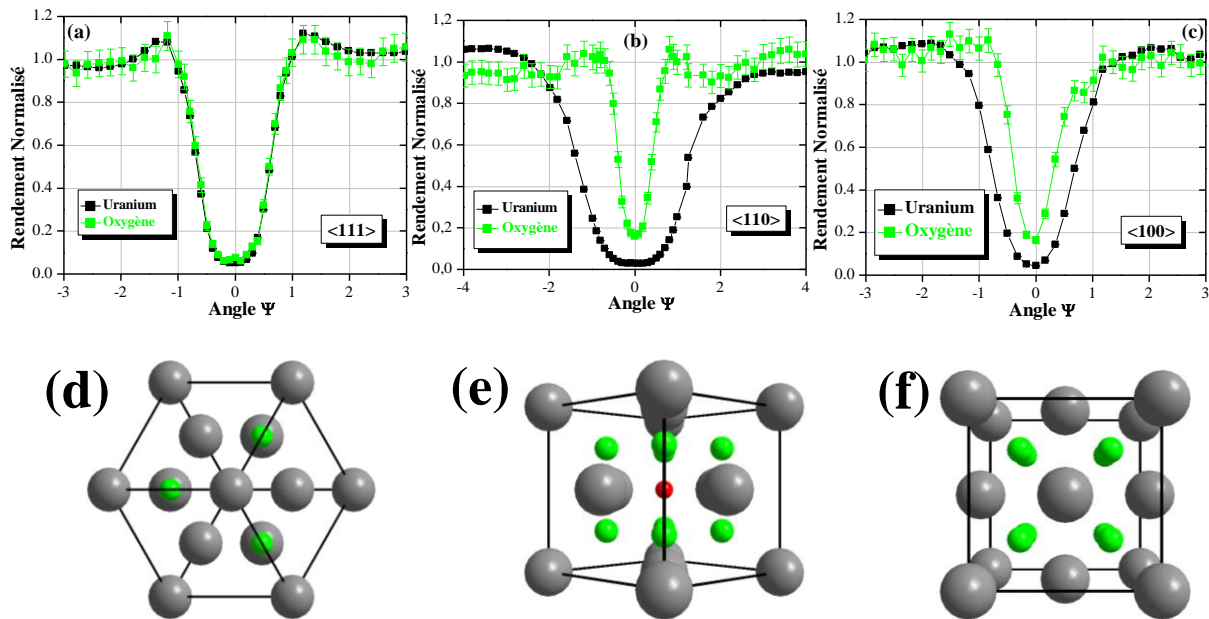


Figure IV.18 : a, b et c) Courbes de balayage angulaire enregistrées respectivement suivant les axes principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ pour les sous-réseaux U et O sur un monocristal UO_2 implanté $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. d, e et f) Projections dans l'espace de la maille cristalline suivant les axes principaux du cristal.

	$\langle 111 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 100 \rangle$	
	Uranium	Oxygène	Uranium	Oxygène	Uranium	Oxygène
χ_{\min}	0,052	0,077	0,03	0,16	0,046	0,16
$\Psi_{1/2}$	0,7°		1,4°	0,4°	0,7°	0,4

Tableau IV.8 : Résultats expérimentaux des mesures de $\Psi_{1/2}$ et de χ_{\min} des deux sous réseaux U et O pour les trois axes du cristal $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

Pour expliquer cette différence de largeur des DIP et le rendement en position canalisée entre les axes, nous avons effectué une représentation dans l'espace 3D de la structure fluorine UO_2 suivant les trois directions principales du cristal. Suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ (voir **Figure IV.18.d**), les atomes d'oxygène positionnés dans leur site sont complètement masqués par les atomes d'uranium. Ces derniers sont majoritairement responsables du phénomène de canalisation du fait de leur numéro atomique plus élevé ($Z_{\text{U}} > Z_{\text{O}}$) [25;26]. Un déplacement d'un oxygène dans le site octaédrique sur cet axe ne modifie pas a priori son rendement notamment en position canalisée. Par contre, un petit décalage par rapport à son site pourrait changer la forme de son signal. Pour les deux autres directions, les projections à trois dimensions de la maille cristalline d' UO_2 , représentées sur les **Figure IV.18.e** et **Figure IV.18.f**, montre que le sous-réseau oxygène est détectable. Pour les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ le rendement O en position canalisée est de 0,16 alors qu'il est de 0,08 pour l'axe $\langle 111 \rangle$. Sur les deux axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, les balayages angulaires ont également montré que les DIP correspondants à l'uranium sont plus larges que ceux de l'oxygène notamment pour l'axe $\langle 110 \rangle$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que le potentiel coulombien des atomes d'uranium est plus important que celui de l'oxygène dans ces deux directions. Cette

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

analyse confirme la plus grande probabilité d'interaction des particules du faisceau incident avec les atomes d'oxygène suivant les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Dans le cas du sous réseau uranium, nous avons enregistré un DIP plus large suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ en comparaison aux autres axes. Suivant cette direction, la distance interatomique est très faible, l'angle critique ($\Psi_{1/2}$) de canalisation (voir [Tableau IV.8](#)) est plus grand, et par conséquent les particules incidentes sont mieux guidées électrostatiquement suivant cet axe.

IV.4.1.b. Evolution de χ_{\min} en fonction de la température

Nous avons défini précédemment le paramètre χ_{\min} comme étant un rendement minimum pour $\Psi = 0^\circ$. Ce paramètre permet de vérifier la qualité cristalline d'un échantillon. Grâce aux courbes de balayages angulaires réalisées suivant l'axe cristallographique $\langle 111 \rangle$ et représentées sur la [Figure IV.14](#), nous avons tracé l'évolution du rendement minimum χ_{\min} sur les atomes d'uranium et d'oxygène en fonction de la température de recuit (voir [Figure IV.19](#)). Nous rappelons qu'à cause de la petite taille des monocristaux nous n'avons pas pu mesurer les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Nous précisons également que les monocristaux ont été implantés avec des ions ^3He d'énergie de 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Les échantillons ont subi des traitements thermiques sous vide à des températures différentes puis ont été caractérisés en NRA/C et RBS/C avec un faisceau de deutons de 950 keV.

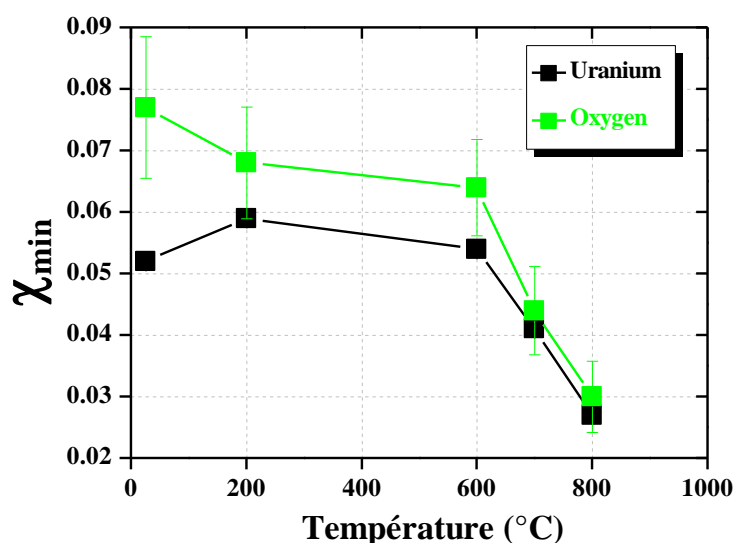


Figure IV.19 : Evolution en fonction de la température du χ_{\min} des signaux uranium et oxygène suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ des monocristaux UO₂ implantés avec des ions $^3\text{He}^+$ d'énergie de 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Pour le sous-réseau oxygène, l'endommagement induit par l'implantation est plus important que celui du sous-réseau uranium, ce qui pourrait en partie être causé par une énergie de déplacement plus faible (voir [section I.2.2.i](#)). Après le recuit à 200°C, contrairement au rendement uranium qui affiche une légère augmentation celui de l'oxygène a relativement baissé. Entre 200°C et 600°C, le χ_{\min} des deux sous-réseaux baisse légèrement. A partir de 600°C et jusqu'à 800°C, les rendements minimums relatifs aux deux sous-réseaux

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

diminuent considérablement. Il faut souligner que les barres d'erreurs sur les valeurs de l'oxygène sont beaucoup plus importantes en comparaison à celles de l'uranium. Ceci est dû au nombre de coups enregistrés sur l'oxygène, qui est 100 fois inférieur à celui de l'uranium. Il faut souligner que sur cet axe $\langle 111 \rangle$, les atomes d'oxygène sont complètement masqués par ceux de l'uranium. Alors, il est difficile d'attribuer l'évolution du χ_{\min} sur l'oxygène uniquement à l'endommagement du sous-réseau O. En effet, un déplacement d'atome U de son site permettra au faisceau d'analyse de sonder l'oxygène qui est caché.

IV.4.1.c. Quantification des résultats expérimentaux

Les résultats des mesures de canalisation ont révélé que le désordre dans le réseau UO_2 implanté avec l'hélium diminue lorsque le matériau est recuit à une température supérieure à 600°C . La guérison du cristal est déduite par le fait que le paramètre χ_{\min} du sous-réseau uranium diminue en fonction de la température. Avant d'exposer les résultats des simulations McChasy pour les monocristaux implantés et recuit, des calculs ont été effectués dans l'objectif de connaître l'effet des déplacements d'atomes de la matrice sur l'évolution des rendements de l'uranium, de l'oxygène et ainsi que de l'hélium.

Les simulations ont été réalisées, en considérant que tous les atomes d'hélium sont localisés dans les sites octaédriques et que les atomes d'uranium oxygène sont déplacés aléatoirement dans le cristal UO_2 i.e. la fraction $f_1 = f_3 = 0$. Les amplitudes des vibrations thermiques des atomes U, O et He introduites dans le programme sont : $u_U = 7$ pm, $u_O = 10$ pm et $u_{He} = 10$ pm. Nous précisons que le code de calcul McChasy permet d'introduire des déplacements d'atome U et O simultanément ou/et séparément. Le degré de désordre sur les deux sous-réseaux, représenté par la fraction f_2 (pour la définition de f_1 , f_2 et f_3 voir **Tableau IV.7**), qui varie entre 1 à 20 %, a été introduit dans le code. Les calculs ont été effectués sur les trois axes principaux du cristal et les rendements en position canalisée pour les trois atomes sont représentés en fonction soit du désordre sur l'uranium soit sur celui de l'oxygène.

L'analyse globale des résultats de simulations montre que : le désordre créé sur le sous-réseau uranium, suivant les trois axes, induira une évolution des rendements sur les trois atomes (U, O et He). Cependant, pas de changement notable sur les rendements U ne sont observés pour un désordre induit uniquement sur le sous-réseau oxygène. Suivant les axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ (voir **Figure IV.20.a** et **Figure IV.22.a**), les courbes relatives aux atomes de la cible et de l'hélium augmentent linéairement en fonction du pourcentage d'atomes U déplacés. Cette évolution suggère que le déplacement d'un atome d'uranium permettra au faisceau d'analyse la détection des autres atomes (He,O) qui sont normalement cachés dans un cristal parfait. Le rendement He, enregistré sur l'axe $\langle 110 \rangle$ (**Figure IV.21.a** et **Figure IV.21.b**), décroît au fur et à mesure que le désordre sur les sous-réseaux U et O augmentent. Cela indique que les atomes de la matrice déplacés pourront masquer l'hélium suivant cet axe.

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

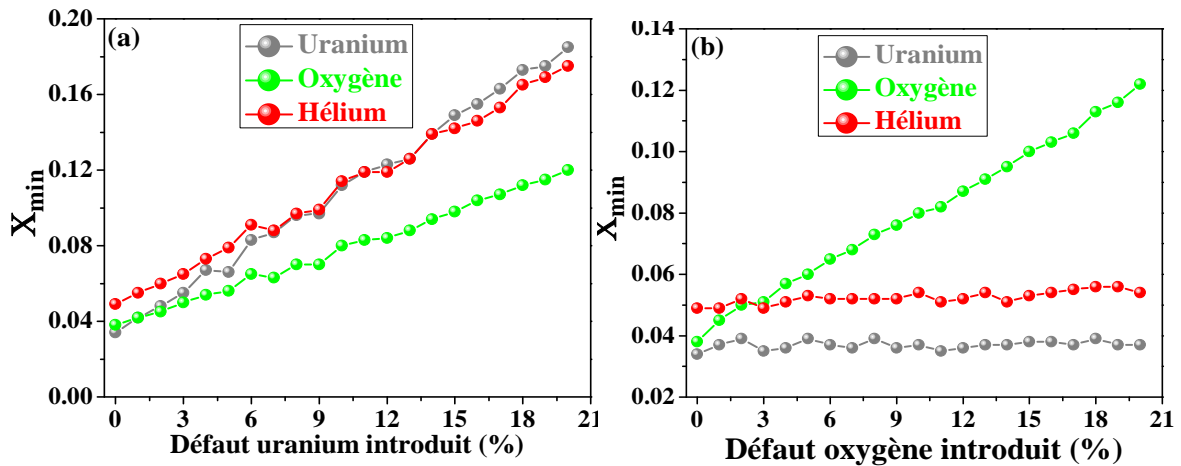


Figure IV.20 : Evolution suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ du rendement minimum simulé sur les atomes (U, O et He) à $\Psi = 0^\circ$ en fonction de nombre d'atomes (a) U et (b) O déplacés aléatoirement dans la matrice UO₂.

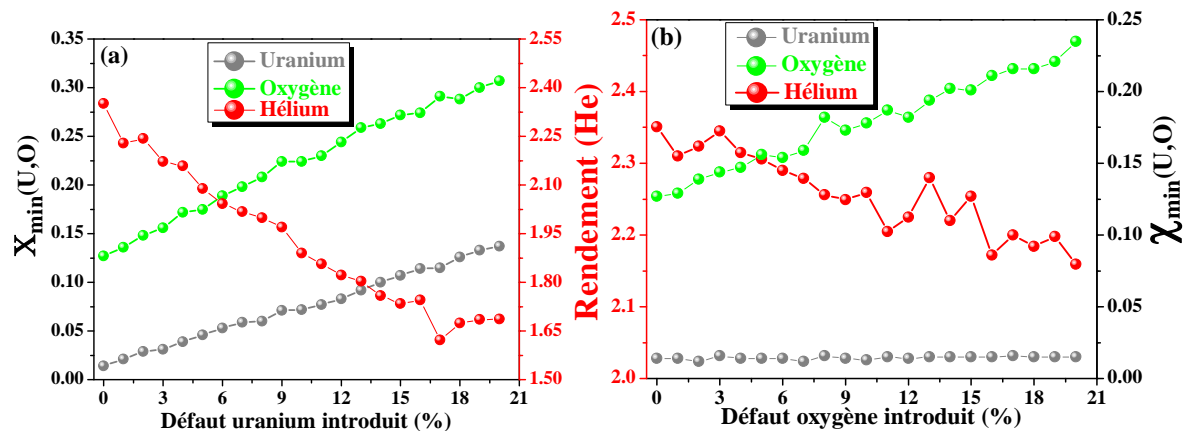


Figure IV.21 : Evolution suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ du rendement minimum simulé sur les atomes (U, O et He) à $\Psi = 0^\circ$ en fonction de nombre d'atomes (a) U et (b) O déplacés.

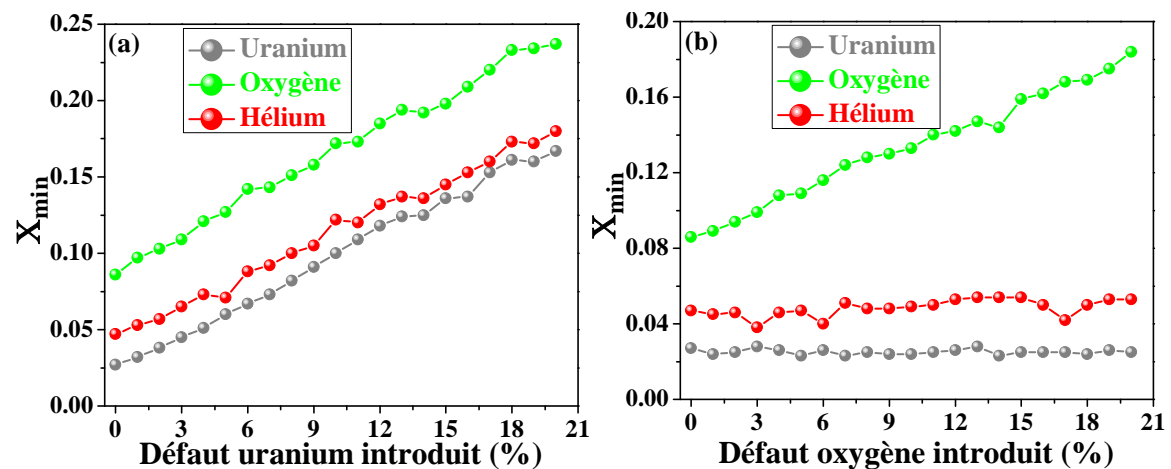


Figure IV.22 : Evolution suivant l'axe $\langle 100 \rangle$ du rendement minimum simulé sur les atomes (U, O et He) à $\Psi = 0^\circ$ en fonction de nombre d'atomes (a) U et (b) O déplacés.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Dans la [section IV.3.3.b](#), des simulations de balayages angulaires suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ des monocristaux non recuits, recuit à 600°C et à 800°C, ont été réalisées dans l'objectif de suivre l'évolution de la localisation de l'hélium en fonction de la température. En plus des informations obtenues sur la position de l'hélium, ces calculs ont permis de suivre l'évolution du signal uranium en fonction de la diminution du désordre dans le cristal UO_2 . Rappelons qu'un accord satisfaisant a été trouvé entre les résultats expérimentaux et la simulation grâce à l'ajustement des fractions f_1 , f_2 et f_3 . D'après les résultats de ces calculs, répertoriés dans le [Tableau IV.9](#), 3 % (f_1) et 7 % (f_2) des atomes d'uranium sont déplacés respectivement dans les sites octaédriques et aléatoirement dans la matrice après implantation. Après recuit à 600°C, la fraction d'atomes U déplacés aléatoirement baisse de 4 % contrairement à f_1 qui reste constante. Un recuit thermique à 800°C pendant 30 minutes est suffisant pour aboutir une réorganisation totale du sous-réseau uranium.

	$f_1(\%)$	$f_2(\%)$	$f_3(\%)$
Non-recuit	3	7	3
600°C/ 60min	3	3	3
800°C/ 30min	0	0	95

Tableau IV.9 : Paramètres utilisés pour la simulation des DIP expérimentaux. f_1 et f_2 représentent respectivement la fraction d'atomes d'uranium positionnée dans des sites octaédriques et déplacée aléatoirement dans la maille cristalline; f_3 est la fraction d'hélium distribuée aléatoirement dans la structure cristalline.

IV.4.1.d. Résumé

La technique de canalisation couplée à la technique NRA/C et RBS/C a permis de sonder les deux sous-réseaux uranium et oxygène. La largeur des DIP et les rendements en positionnée canalisée des deux réseaux U et O suivant les trois axes principaux du cristal ont pu être déduits des balayages angulaires. Les balayages angulaires suivant les deux axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ont montré que les DIP et les χ_{\min} obtenus sur le réseau uranium sont respectivement plus larges et plus faibles par rapport à ceux du sous-réseau oxygène. Les mesures réalisées suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ révèlent que les atomes d'oxygènes sont cachés par les atomes d'uranium et ils sont visibles suivant les deux autres axes.

Les simulations de balayages angulaires suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ des monocristaux non recuits, recuit à 600°C et à 800°C, ont été réalisées dans l'objectif de suivre l'évolution de la localisation de l'hélium en fonction de la température. En plus des informations obtenues sur la position de l'hélium, ces calculs ont permis de suivre l'évolution du signal uranium en fonction de la diminution du désordre dans le cristal UO_2 . Un accord satisfaisant a été trouvé entre les résultats expérimentaux et la simulation grâce à l'ajustement des fractions f_1 , f_2 et f_3 . D'après les résultats de ces calculs 3 % (f_1) et 7 % (f_2) des atomes d'uranium sont déplacés respectivement dans les sites octaédriques et aléatoirement dans la matrice après implantation. Grâce aux simulations nous avons montré que : le désordre créé sur le sous-réseau uranium,

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

suivant les trois axes, induira une évolution des rendements sur les trois atomes (U, O et He). Cependant, pas de changement notable sur les rendements U ne sont observés pour un désordre induit uniquement sur le sous-réseau oxygène. Après recuit à 600°C, la fraction d'atomes U déplacés aléatoirement baisse de 4 % contrairement à f_1 qui reste constante. Un recuit thermique à 800°C pendant 30 minutes est suffisant pour aboutir une réorganisation totale du sous-réseau uranium.

IV.4.2. Etude des défauts lacunaires et leur évolution par PAS

Le but de cette étude est double : d'abord examiner l'évolution de la distribution des défauts lacunaires avec la fluence et la température de recuit, ensuite sonder une éventuelle interaction de l'hélium avec ces défauts lacunaires. Pour cela, des disques UO₂ polycristallins, répertoriés dans le **Tableau IV.10**, ont été implantés avec des ions ³He⁺ d'énergie 50 keV à des fluences allant de 1x10¹⁴ à 1x10¹⁶ at.cm⁻². Nous rappelons que les résultats rapportés dans cette section sont interprétés en tenant compte de ceux obtenus lors de l'étude de la restauration des sous-réseaux U et O et ainsi que de la localisation d'hélium dans la matrice UO₂.

Comme représenté sur la **Figure IV.23**, suivant leur énergie, les positons ne sondent pas les mêmes zones en profondeur. Sans tenir compte de leur diffusion, tous les positons ayant une énergie comprise entre 0,5 keV et 6 keV sont implantés dans la zone située entre la surface et 240 nm. La plupart des positons ayant des énergies allant de 6 à 12 keV sondent toute la zone endommagée avec la présence de l'hélium. En outre, 80 % des plus énergétiques (25 keV) peuvent s'annihiler dans la zone non-implantée (> 400 nm) et donnent ainsi les caractéristiques d'annihilations proches de celle d'un disque UO₂ vierge.

Nom disque	Nature Particule	E (keV)	Fluence (at.cm ⁻²)	C _{max} (%at.)	Profondeur à [He] _{max} (µm)	dpa _{max}	Profondeur dpa _{max} (µm)	Analyse effectuée
Wa3	³ He ⁺	50	1x10 ¹⁴	0,007	0,2 ± 0,08	0,004	0,15	PAS
Wa1			2x10 ¹⁴	0,014		0,008		
Wa2			6x10 ¹⁴	0,04		0,02		
Wa4			5x10 ¹⁵	0,33		0,2		
Wa5			5x10 ¹⁵ (77K)	0,33		0,2		
Wa1			1x10 ¹⁶	0,7		0,4		
AA1	¹²⁷ I ⁺	8000	1x10 ¹³	0,0001	1,7 ± 0,4	0,032	1,26	PAS
	³ He ⁺	50	5x10 ¹⁵	0,33	0,2 ± 0,08	0,2	0,15	

Tableau IV.10 : Conditions d'implantation d'hélium dans les échantillons UO₂ polycristallins vierges et pré irradiés iode.

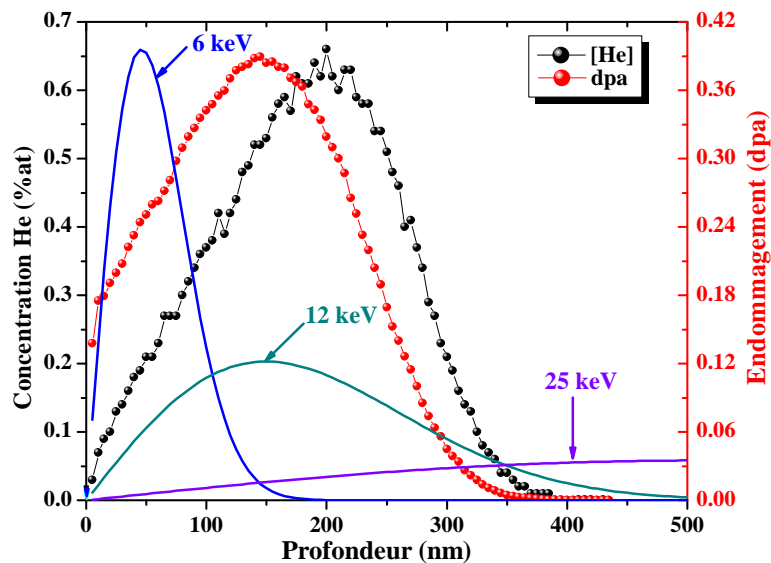


Figure IV.23 : Profils en profondeur de l'endommagement et de la concentration d'hélium générés dans UO_2 par ${}^3\text{He}$ 50 keV à une fluence de 1×10^{15} at.cm^{-2} , calculés avec SRIM.

IV.4.2.a. Caractérisation des disques tels qu'implantés

Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la fluence d'hélium sur l'évolution des caractéristiques d'annihilations de positons dans des UO_2 tels qu'implantés. L'identification des caractéristiques d'annihilation par PAS s'est faite à l'aide de faisceaux de positons lents du CEMHTI/CNRS d'Orléans. Nous avons comparé les mesures positons dans des échantillons implantés hélium à 50 keV à des fluences allant de 1×10^{14} at.cm^{-2} à 1×10^{16} at.cm^{-2} , un échantillon implanté hélium 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} at.cm^{-2} (disque qui affiche une saturation de piégeage de positons dans les défauts de Schottky) et un disque vierge (référence). Les mesures des fractions d'annihilation des positons de faible moment S et de fort moment W en fonction de l'énergie des positons fixée entre 0,5 keV et 25 keV sont représentées sur la **Figure IV.24.a** et **b**. Tous les résultats, obtenus sur l'ensemble des échantillons, sont normalisés par rapport aux résultats de la référence Ga16. L'évolution du paramètre S en fonction de W est tracée sur la **Figure IV.24.c** pour tous les échantillons. Il faut noter que toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Après implantation des disques UO_2 , quelque soit la fluence des ions hélium, les valeurs de S/S_{Ga16} (resp W/W_{Ga16}) obtenues sont supérieures (resp inférieures) par rapport à celles enregistrées sur l'échantillon vierge B23. Pour les disques implantés à des fluences égales ou supérieures à 2×10^{14} at.cm^{-2} , S(E) (et respectivement W(E)) présente un pic (une vallée) à l'énergie des positons de 5,5 keV. En effet, S(E) (resp W(E)) diminue (resp. augmente) entre 0,5 et 2 keV, puis augmente (resp. diminue) jusqu'à 5,5 keV où elle affiche un maximum (resp. un minimum) et enfin décroît (resp. croît) pour atteindre sa faible (resp. grande) valeur à 25 keV. En outre, le niveau des courbes S(E) et W(E) respectivement augmente et diminue en fonction de la fluence d'implantation. Notons que lorsque la fluence d'implantation atteint la valeur de 5×10^{15} at.cm^{-2} , nous constatons que la saturation de

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

piégeage des positons dans les défauts lacunaires est atteinte pour les énergies des positons de $5,5 \pm 0,5$ keV, puisque S et W n'évoluent plus quand la fluence augmente. La **Figure IV.24** montre que les points (S,W) sont alignés sur la droite D_{e^-} , caractéristique de l'annihilation dans les défauts de Schottky, qui passe par l'état initial des échantillons (S_L, W_L).

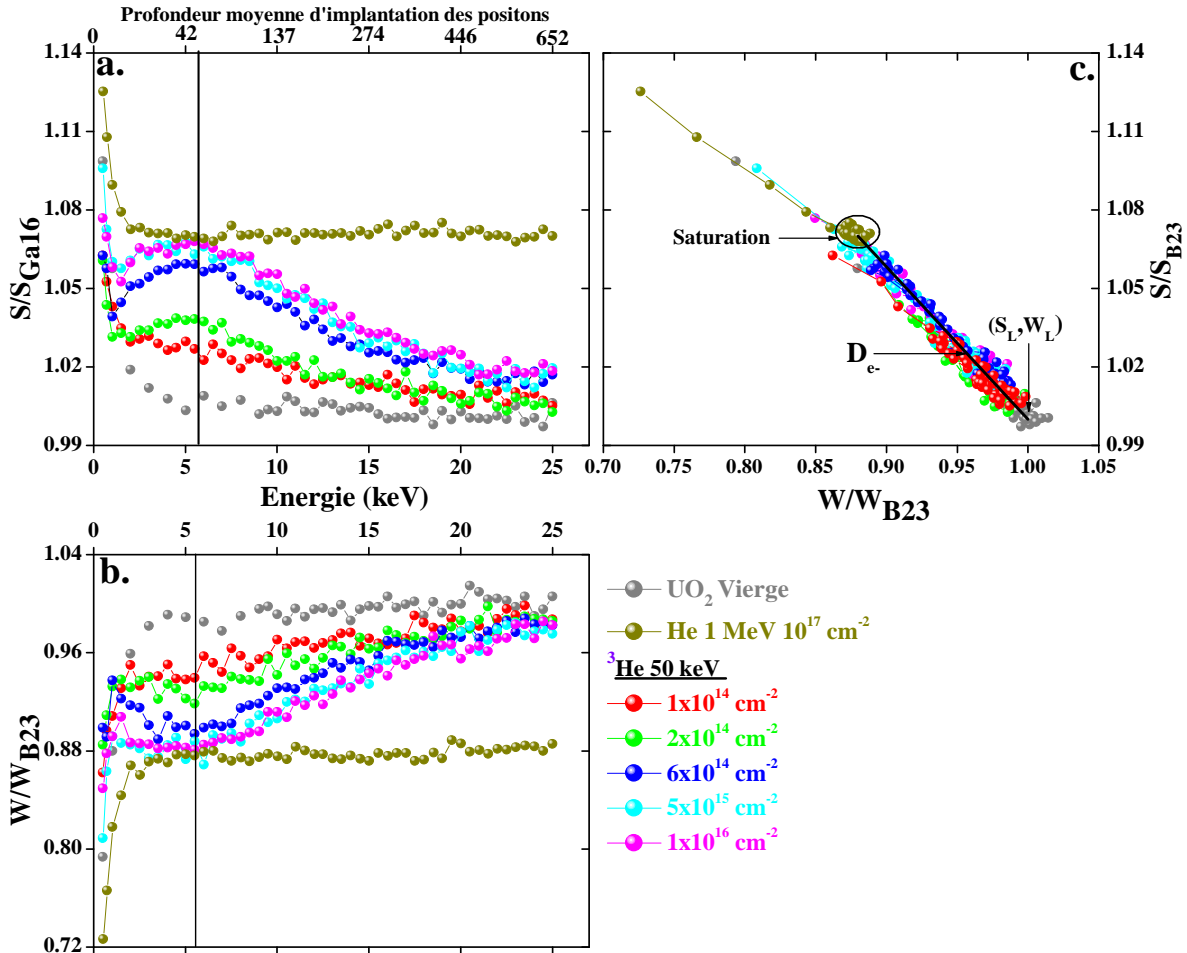


Figure IV.24 : a) et b) Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/S_{B23}) et de fort moment (W/W_{B23}) en fonction de l'énergie des positons pour des disques UO₂ implantés ³He 50 keV à des fluence allant de 1×10^{14} at.cm⁻² à 1×10^{16} at.cm⁻², implanté He 1 MeV à 1×10^{17} at.cm⁻² et l'échantillon vierge B23. C) Evolution de S en fonction de W. L'ensemble des résultats est normalisé par rapport à la référence B23. Le segment D_{e^-} représente l'annihilation des positons dans les défauts de Schottky.

IV.4.2.b. Stades de recuits des défauts lacunaires

Cette étude a été menée sur les échantillons implantés hélium à la fluence de 6×10^{14} et 1×10^{16} at.cm⁻², analysés dans la section précédente. D'après les calculs SRIM, ces deux fluences représentent respectivement un endommagement maximum de 0,02 et 0,4 dpa dans le dioxyde d'uranium. Pour la haute fluence, les mesures PAS effectuées avant recuit ont révélé une saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky à une profondeur sondée par les positons d'énergie de 5,5 keV. Les deux disques ont été soumis à des recuits

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

thermiques en mêmes temps afin d'étudier le comportement de ces défauts en température et de déterminer leurs stades de recuits. Une investigation de l'évolution thermique de la distribution des défauts a été explorée dans la gamme de température 200-1200°C pour la basse fluence et 200-1500°C pour la haute fluence. Les recuits ont été effectués sous Ar/H₂ dans le four tubulaire (voir [Annexe A2](#)), avec des paliers à la température choisie de 1 heure.

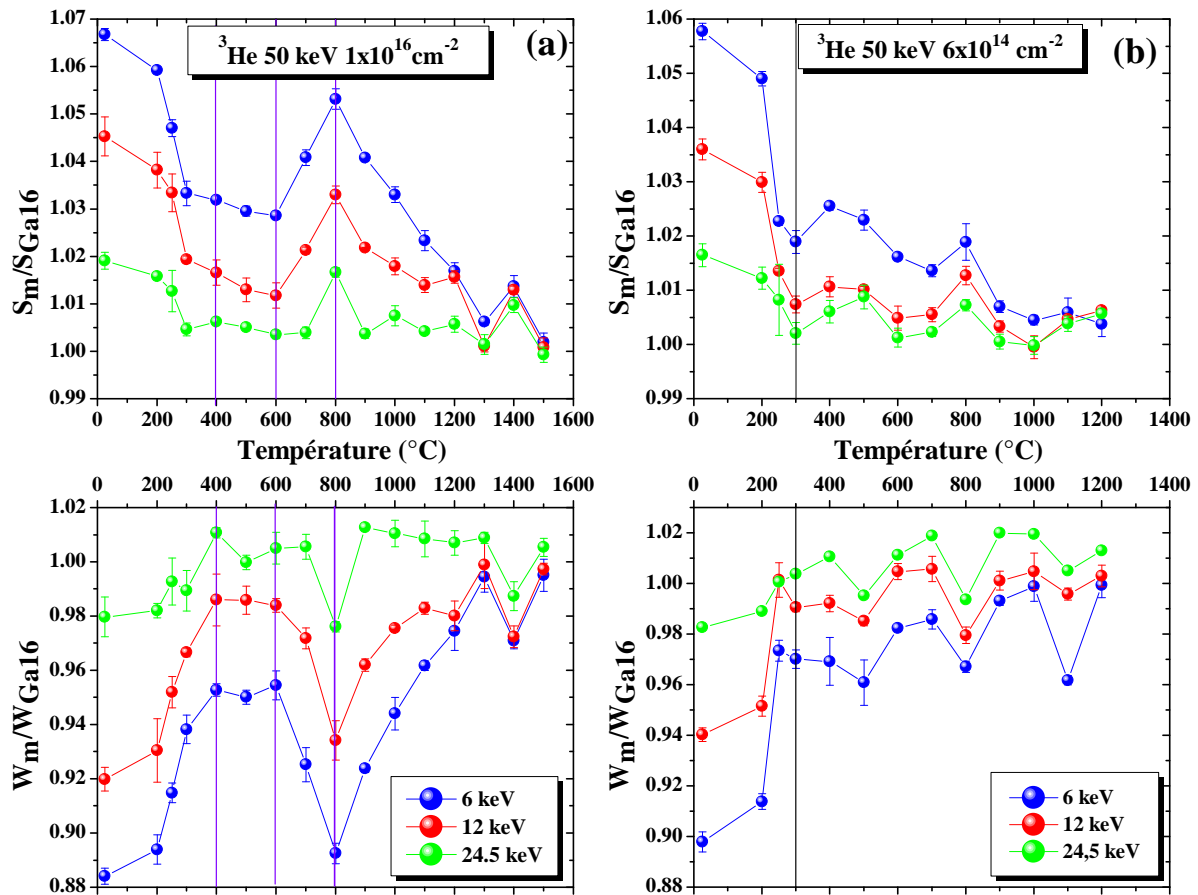


Figure IV.25 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques implantés ^3He 50 keV aux fluences de (a) $6 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ et (b) $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuits respectivement entre [RT-1200°C] et [RT-1500°C].

Les échantillons ont été mesurés par PAS après chaque recuit. Les résultats des mesures de $S(E)$ et $W(E)$, rapportés dans l'[Annexe A3](#), montrent des évolutions des caractéristiques d'annihilations de positons à certaines températures que nous évoquerons ci-après. Pour que les résultats soient plus lisibles, l'évolution de S et de W dans les deux disques en fonction de la température de recuit pour les positons d'énergie de 6, 12 et 24,5 keV a été représentée sur la [Figure IV.25](#).

L'analyse globale des courbes $S(T)$ et $W(T)$ des positons de 6 et 12 keV, obtenues sur le disque implanté à la fluence de $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ (voir [Figure IV.25.a](#)), révèle que les caractéristiques d'annihilation mesurées évoluent en fonction de la température de recuit. Pour les positons d'énergie de 24,5 keV, nous considérons que l'évolution de $S(T)$ et $W(T)$

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

est très faible sur la plupart des températures explorées. Pour cette énergie, notons néanmoins l'apparition de deux petits pics à 800°C et à 1400°C. Pour les deux énergies 6 et 12 keV, nous avons principalement trois stades d'évolution des défauts lacunaires :

- **Le premier stade apparaît pour des températures comprises entre 25 et 300°C.**
Ce stade est caractérisé par une diminution importante de S et une augmentation de W.
- **La deuxième étape à lieu à partir de 600°C.** Elle est caractérisée par une augmentation de S et une diminution de W jusqu'à 800°C.
- **Le troisième stade à lieu au-delà de 800°C.** Les caractéristiques S_m/S_{Ga16} (resp W_m/W_{Ga16}) diminuent (augmentent) pour atteindre un minimum (maximum) à 1500°C.

Pour le disque implanté à une fluence de 6×10^{14} at.cm⁻², l'évolution des caractéristiques d'annihilation de positons de 6 et 12 keV, représentée sur la **Figure IV.25.b**, est très faible notamment après recuit à des hautes températures. En effet, un seul stade est nettement visible entre la température ambiante et 300°C ou S(T) et W(T) respectivement diminue et augmente en fonction de la température. Une légère augmentation de S(T) peut être notée entre 300°C et 400°C.

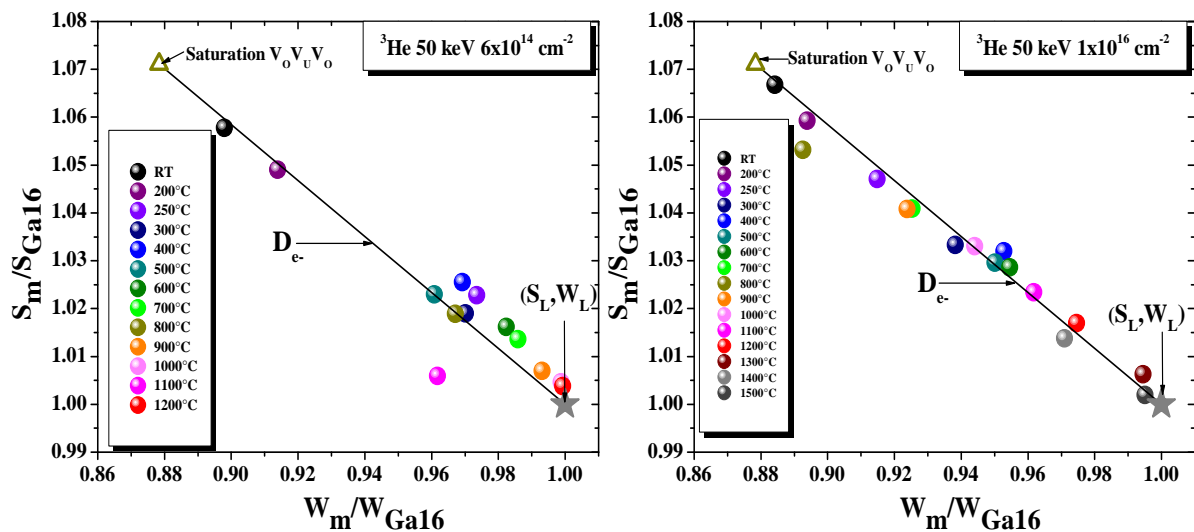


Figure IV.26 : Evolution de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} en fonction de W_m/W_{Ga16} mesurée à 6 keV pour les échantillons UO₂ implantés en ³He 50 keV à des fluences (a) 6×10^{14} at.cm⁻² et (b) 1×10^{16} at.cm⁻² et recuits respectivement entre [RT-1200°C] et [RT-1500°C]. Sur chaque courbe sont représentés le point représentatif du réseau (S_L, W_L), le segment de droite D_e et le point de saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

Sur la **Figure IV.26** sont représentées les variations de la valeur de S_m/S_{Ga16} en fonction de W_m/W_{Ga16} pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les deux fluences. A première vue, nous pouvons constater que tous les points (S,W) évoluent autour de la droite D_e , caractéristique de l'annihilation des positons dans un défaut de

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Schottky. Cependant, une légère différence peut être constatée sur le positionnement des points des deux disques. La moitié des points, correspondant à la basse fluence, sont légèrement au-dessus du segment D_e . Notons que tous les points (S,W) restent au-dessous de la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

IV.4.2.c. Interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires

La rétention de l'hélium est due principalement à son interaction avec les défauts lacunaires. Dans une étude menée sur des UO_2 polycristallins pré-irradiés $^{127}I^+$ d'énergie de 8 MeV à deux fluences 1×10^{15} at.cm⁻² et 5×10^{15} at.cm⁻² et implantés $^3He^+$ à une énergie de 500 keV à des fluences environ de 1×10^{16} at.cm⁻², G. Martin et al. [15;27] ont montré que les défauts induits par les ions iode augmentent les phénomènes de piégeage de l'hélium et sa précipitation sous forme de bulle de gaz. De plus, ces expériences ont montré que les défauts empêchent la diffusion de l'hélium sur de longues distances pendant les recuits jusqu'à la température de 1000°C. Au-dessus de cette température, l'hélium est remis en solution et son relâchement s'effectue via les joints de grains.

L'objectif principal de cette étude est donc de caractériser par PAS une éventuelle interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires. Pour cela, un disque UO_2 appelé AA1 (voir **Tableau IV.1**) a été pré-irradié iode 8 MeV à une fluence de 1×10^{13} at.cm⁻² ensuite implanté hélium 50 keV à la fluence de 5×10^{15} at.cm⁻². Dans la suite, nous avons d'abord comparé les caractéristiques d'annihilations S(E) et S(W) mesurées dans ce disque AA1 à celles d'un échantillon irradié iode à 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm⁻² et d'un autre implanté hélium 50 keV à une fluence de 1×10^{16} at.cm⁻². Ensuite, le disque AA1 a subi des traitements thermiques à des températures allant de 200 à 1500°C dans l'objectif de suivre à l'aide des mesures PAS l'effet de l'hélium sur les stades de recuits des défauts lacunaires.

IV.4.2.c.i. Caractérisation de l'échantillon AA1 tel qu'implanté

Contrairement au disque UO_2 préalablement vierge et implanté hélium à une fluence 1×10^{16} at.cm⁻², la **Figure IV.27.a** montre dans le cas d'une pré-irradiation iode 8 MeV suivie d'une implantation He, que S(E) forme un plateau pour l'énergie des positons allant de 2,5 à 25 keV. De plus, la courbe S(E) évolue quasiment de la même manière que celles de l'échantillon juste irradié iode 8 MeV à une fluence de 1×10^{13} at.cm⁻². La **Figure IV.27.b** révèle que les points (S,W) représentant les valeurs plateaux des mesures positons sur le disque pré-irradié iode et implanté hélium, correspondant à des énergies de 5 keV à 25 keV, sont alignés sur la droite D_e . Tous ces points restent au-dessous de la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

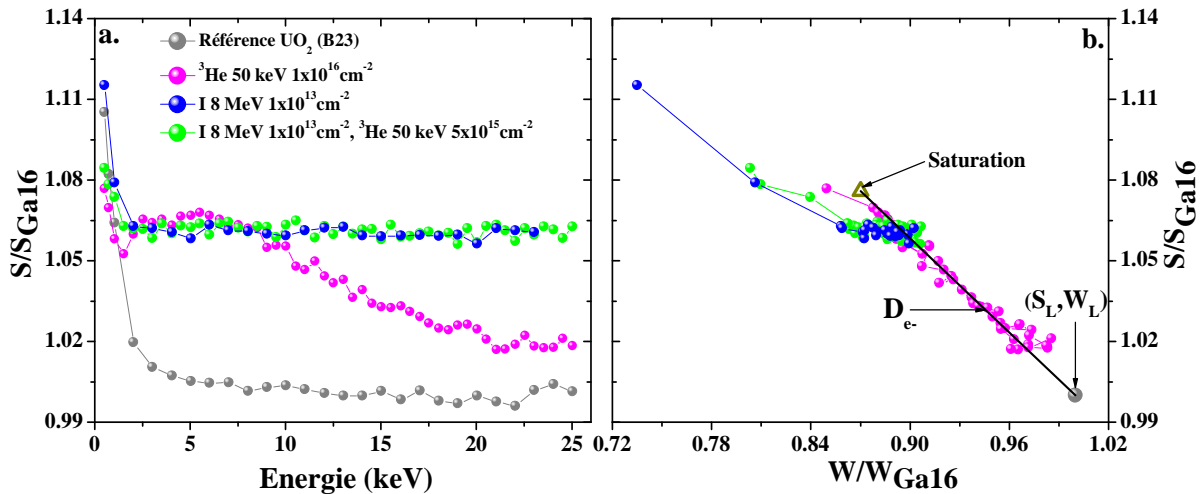


Figure IV.27 : Caractéristiques d'annihilation mesurées sur des disques UO₂ vierge, irradié iode 8 MeV 1x10¹³ at.cm⁻², pré-irradié iode 8 MeV 1x10¹³ at.cm⁻² et implanté ³He 50 keV à une fluence de 5x10¹⁵ at.cm⁻² et implanté ³He 50 keV à une fluence de 1x10¹⁶ at.cm⁻². a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e⁺/e⁻ de faible (resp. fort) moment cinétique.

IV.4.2.c.ii. Caractérisation de l'échantillon AA1 après recuit

Ce paragraphe présente les résultats concernant le comportement thermique des défauts lacunaires induits dans le disque AA1 étudié dans la section précédente. L'échantillon AA1 est recuit après implantation pendant 1 heure sous ArH₂ dans un four tubulaire à différentes températures, et il est mesuré en positons après chaque température. La **Figure IV.28** représente les variations de la valeur de S_m/S_{Ga16} en fonction de la température de recuit pour des positons de 6, 12 et 25 keV.

En plus des stades de recuits des défauts lacunaires observés précédemment (voir **section IV.4.2.b**), les caractéristiques d'annihilation $S(T)$ affichent une évolution des défauts lacunaires après recuit à 1100°C notamment pour les positons d'énergie de 6 et 24,5 keV comme dans les échantillons implantés iode (voir **section III.4.1.a**).

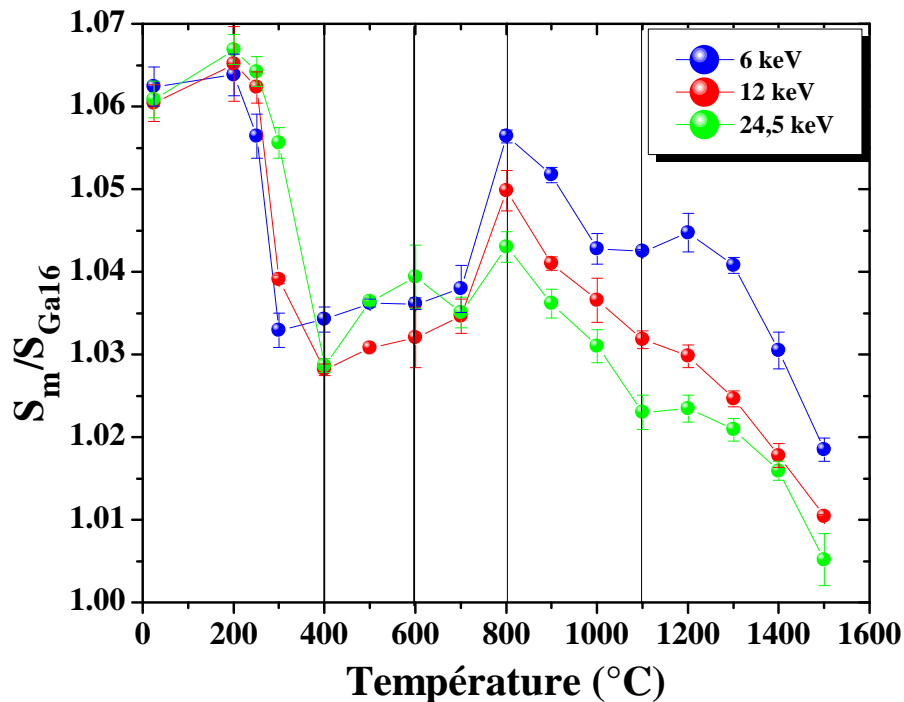


Figure IV.28 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques UO_2 irradié iode 8 MeV 1×10^{13} $at.cm^{-2}$, pré-irradié iode 8 MeV 1×10^{13} $at.cm^{-2}$ et implanté 3He 50 keV à une fluence de 5×10^{15} $at.cm^{-2}$ et implanté 3He 50 keV à une fluence de 1×10^{16} $at.cm^{-2}$.

IV.4.3. Discussions

L'objectif de la [section IV.4](#) était l'étude de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions hélium et l'évolution de son réseau cristallin en fonction de la température de recuit. La discussion qui va suivre sera basée sur les résultats des calculs SRIM (énergie des PKA, concentrations de l'hélium et dpa), les données des expériences de canalisation et de la spectroscopie d'annihilation de positons.

IV.4.3.a. Effet des joints de grains

Tout d'abord, il faut souligner que les mesures réalisées en canalisation et PAS ont été effectuées sur des types d'échantillon différents. En effet, les mesures RBS/C et NRA/C ont été effectuées sur des UO_2 monocristallins. Vu la rareté de ces derniers, l'étude des défauts lacunaires par PAS a été réalisée sur des UO_2 polycristallins. Comme nous l'avons mentionné dans le [Chapitre 1](#), les joints de grains peuvent jouer un rôle dans la mobilité et la recombinaison des défauts lacunaires et la diffusion et le relâchement de l'hélium. Alors, quel sera l'effet de ces joints de grains dans nos conditions expérimentales ? Rappelons que les images MEB, rapportées dans le [Chapitre 3](#) (voir [Figure III.1](#)), révèlent une taille moyenne de grains d'environ de 18 μm . De plus, les caractéristiques d'annihilations $S(E)$ et $W(E)$ sont très proches pour les deux types d'échantillon après implantation. Dans notre étude, d'après

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

les calculs SRIM et les résultats expérimentaux (voir **Figure IV.4**), l'hélium avec une énergie de 50 keV est implanté sur une couche allant de la surface à 400 nm de profondeur. Comme l'hélium est implanté en très proche surface, l'influence des joints de grains sur sa mobilité peut être jugée négligeable par rapport à l'effet de surface. Ce raisonnement est également vrai dans le cas de l'élimination des défauts lacunaires. Ainsi les résultats des mesures de la spectroscopie d'annihilation de positons et ceux de la canalisation par faisceau d'ions peuvent être confrontés pour affiner la compréhension des mécanismes d'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires.

IV.4.3.b. Evolution des défauts induit par l'hélium

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des défauts créés par ³He dans le dioxyde d'uranium. Les mesures de la spectroscopie d'annihilation de positons sur les échantillons tels que implantés ont permis de mettre en évidence la création de défauts lacunaires après implantation. En effet, nous avons observé sur la **Figure IV.24** que les fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W respectivement augmentent et diminuent après implantation de l'hélium en comparaison avec l'échantillon vierge. Cette tendance confirme les résultats expérimentaux et simulés de la technique canalisation qui ont montré une création de désordre dans les sous-réseaux uranium (voir **Tableau IV.7**) après implantation. Les fractions S et W respectivement augmente et diminue en fonction de la fluence d'implantation, ce qui signifie que la concentration de défauts lacunaires augmente en fonction de la fluence.

La distribution des défauts lacunaires en fonction de la profondeur, sondée par les positons, est hétérogène. Pour la plus basse fluence 1×10^{14} at.cm⁻² étudiée, la concentration de défauts affiche un gradient légèrement décroissant en fonction de la profondeur. Pour les fluences allant de 2×10^{14} à 1×10^{16} at.cm⁻², les mesures PAS enregistrent un pic d'endommagement à une profondeur sondée par les positons d'énergie de $5,5 \pm 0,5$ keV. Notons que la concentration de défauts affiche une valeur maximale à une profondeur à laquelle l'hélium est implanté (voir **Figure IV.4**) et diminue avec la profondeur. De plus, à ce pic d'endommagement nous avons enregistré une saturation de piégeage des positons dans les défauts lacunaires pour une fluence d'hélium de 5×10^{15} at.cm⁻².

Dans la gamme de fluence étudiée, les dommages créés durant l'implantation hélium, étant de 4×10^{-3} à 0,2 dpa, peuvent être considérés comme faibles. Le résultat des calculs de la distribution P(T) des PKA montrent que pour un ion hélium avec une énergie de 50 keV, la moitié des primaires U ont une énergie inférieure ou égale à 83 eV. Les calculs du nombre d'atomes U déplacés (voir **Tableau III.3**) par les PKA montrent que 82 % des PKA n'induisent qu'une paire de Frenkel (V_U, I_U). Ceci indique que les présentes conditions d'implantation ne sont pas génératrices de gros défauts d'irradiation. En effet, pour l'ensemble des fluences étudiées, les positons détectent un seul type de défauts dont les caractéristiques S(W) se situent sur la droite **D_e**. caractéristique des défauts de Schottky.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

L'évolution des défauts lacunaires induits par l'implantation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium a été suivie en fonction de la température. Trois principaux stades de recuits des défauts, mentionnés sur la **Figure IV.29**, ont été observés sur le disque implanté à une fluence de 1×10^{16} at.cm⁻². Les températures auxquelles ces changements apparaissent sur ce disque correspondent à celles déjà observées sur l'échantillon implanté iode 8 MeV à une fluence de 1×10^{13} at.cm⁻² (voir **section III.4.1.c**) et le disque pré-irradié iode 8 MeV et implanté hélium 5×10^{15} at.cm⁻². Il faut noter que le premier et le deuxième stade d'évolution de S_m/S_{Ga16} ont été observés dans le cas d'une implantation iode à forte fluence (5×10^{15} at.cm⁻²). Cette similitude de l'évolution de S_m/S_{Ga16} dans les disques montre que la nature de la particule (hélium, iode) implantée n'affecte pas les températures d'apparition des stades de recuits des défauts lacunaires dans l'UO₂.

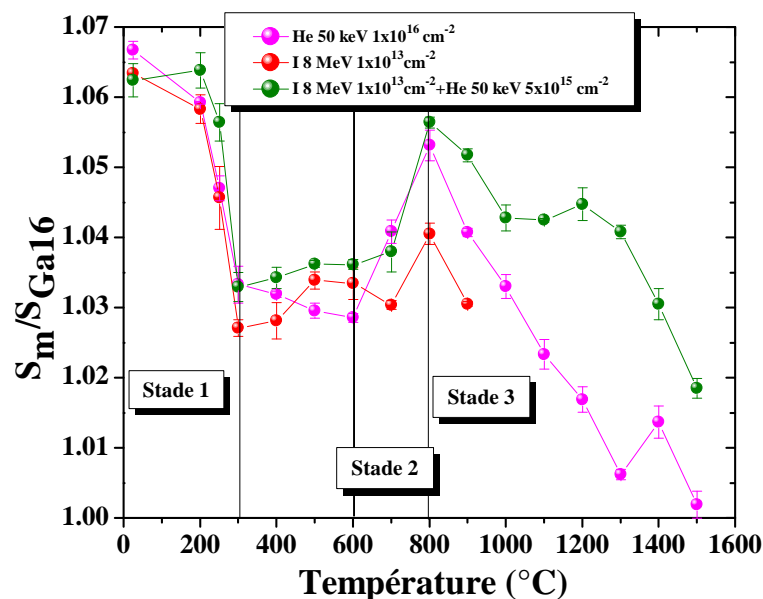


Figure IV.29 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit sur des disques : le premier implanté hélium 50 keV à une fluence 5×10^{15} at.cm⁻², le deuxième irradié iode 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm⁻² et le troisième pré-irradié iode 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm⁻² et implanté hélium 50 keV à une fluence 5×10^{15} at.cm⁻².

Dans la suite, nous allons discuter des différents stades de recuit des défauts en tenant compte des hypothèses avancées dans le troisième chapitre. Rappelons d'abord le comportement des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W mesurées en fonction de la température de recuit avec des positons de 6 keV dans les trois disques cités ci-dessus.

- ❑ Stade 1, de 200°C à 300°C, où S_m/S_{Ga16} diminue
- ❑ Stade 2, de 600°C à 800°C, où S_m/S_{Ga16} augmente
- ❑ Stade 3, de 800°C à 1500°C, où S_m/S_{Ga16} diminue

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

Comme nous l'avons supposé dans le troisième chapitre, le premier stade de recuit, caractérisé par une diminution de la concentration de défauts lacunaires, est attribué à la migration et la recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène qui forment les défauts de Schottky. Les mesures de canalisation effectuées sur le sous-réseau oxygène montrent une légère baisse du $\chi_{\min}(\text{O})$ (voir **Figure IV.19**) après recuit à 200°C. Une légère réorganisation du sous-réseau oxygène se traduit par une baisse de la concentration de lacunes d'oxygène et de Schottky par recombinaison. Ce dernier est le seul défaut détecté par PAS à ces gammes de températures (200-300°C), car d'après la **Figure IV.26.b** les points S(W) sont positionnés proche de la droite **D_e**, caractéristique d'annihilations des positons dans les défauts de Schottky.

Entre 300 et 600°C, les mesures PAS donnent des S(E) et W(E) similaires pour les températures explorées et la technique de canalisation enregistre quasiment les mêmes rendements $\chi_{\min}(\text{O})$ et $\chi_{\min}(\text{U})$ pour les températures de recuit à 200°C et 600°C. Ceci indique que la concentration de défauts reste inchangée et que le désordre dans le cristal UO₂ est le même.

A partir de 600 et jusqu'à 800°C, les deux techniques PAS et canalisation montrent une augmentation de S(E) et diminution de W(E) pour la première et une diminution des rendements χ_{\min} sur les deux sous-réseaux U et O pour la deuxième. A première vue, les résultats de ces deux techniques ne vont pas dans le même sens. En effet, l'augmentation de S(E) et diminution de W(E), mesurée par PAS, laisse penser que la fraction des positons piégés dans les défauts lacunaires augmente en température ou que la taille des défauts détectés augmente. Par contre, la diminution des χ_{\min} sur l'uranium et l'oxygène est une preuve de la guérison du cristal UO₂ et par conséquent de la diminution de la concentration de défauts. Il est toutefois important de souligner que les deux techniques ne sondent pas les mêmes types de défauts. La technique PAS sonde principalement dans notre cas les défauts lacunaire (Schottky ou cluster) et la technique de canalisation caractérise les atomes du réseau UO₂ déplacés de leurs sites. Nous savons d'après la littérature que I_O et I_U migrent à basse température ($T < 400^\circ\text{C}$) [13;28;29] et que V_U et V_O deviennent mobiles à partir de 600°C [25;30]. Rappelons que dans le troisième chapitre une interprétation a été avancée pour expliquer ce deuxième stade de recuit. Elle repose sur l'hypothèse selon laquelle les lacunes pourraient migrer vers la surface des disques pour s'éliminer et aussi s'agglomérer pour former des gros défauts. Dans ce cas, les défauts simples (V_O, V_{OU} ... etc.), qui sont a priori chargés [31] et impossible à détecter par PAS, peuvent s'agglomérer pour former des défauts plus complexes comme par exemple les défauts de Schottky ou des clusters plus gros. Donc en valeur absolue, la concentration de défauts (détectée et non-détectée) baisse mais en revanche la valeur de S augmente du fait de la formation de nouveaux gros défauts. Cette hypothèse de la baisse de concentration de défauts lacunaires pourrait expliquer également la diminution du χ_{\min} des deux sous-réseaux U et O sondés par canalisation. A ce jour, peu d'études quantitatives ont été rapportées sur l'effet des défauts lacunaires sur la décanalisation des ions dans une matrice cristalline. Néanmoins, Freyss et al. [32] à l'aide des calculs ab-initio ont montré la distorsion du réseau cristallin UO₂ contenant des lacunes d'uranium et/ou d'oxygène. La distorsion d'un réseau cristallin augmente le nombre d'ions décanalisés [33].

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Alors, la baisse de la concentration de lacunes pourrait réduire les contraintes sur le cristal UO_2 et améliorer le phénomène de canalisation des ions.

Un troisième et dernier stade de recuit des défauts est observé pour des températures supérieures à 800°C . Il est caractérisé par une baisse considérable de $S(E)$ et une grande augmentation de $W(E)$. De plus, les points $S(W)$, tracés sur la **Figure IV.26** se déplacent sur la droite D_e en direction de l'état initial de l'échantillon pour l'atteindre à 1500°C . Ce comportement signifie que la fraction de positons piégés dans les défauts diminue. La première interprétation avancée dans le troisième chapitre pour expliquer un stade de recuit, apparu à la même température sur un disque UO_2 implanté iode 8 MeV, est la dissociation de gros défauts sous l'effet de la température pour former des défauts de taille plus petite. Ces petits défauts suivant leur taille peuvent migrer et finir par s'annihiler à la surface des disques UO_2 . La deuxième interprétation évoquée repose sur l'hypothèse selon laquelle les ions iode deviennent mobiles dans cette plage de températures, et ils peuvent migrer et finir par se piéger dans des gros défauts et ainsi empêche leur détection par PAS. Or le même comportement est observé pour l'implantation He et iode, le stade de recuit à 800°C peut donc s'expliquer selon la première hypothèse, la dissociation des amas lacunaires formés. Effet de la fluence d'hélium sur les stades de recuit

Les résultats des données d'élargissement Doppler, représentés sur la **Figure IV.30**, obtenus sur les deux disques implantés 50 keV à 6×10^{14} et 1×10^{16} at.cm^{-2} , montrent que la fluence d'implantation joue un rôle sur l'évolution des défauts lacunaires en fonction de la température.

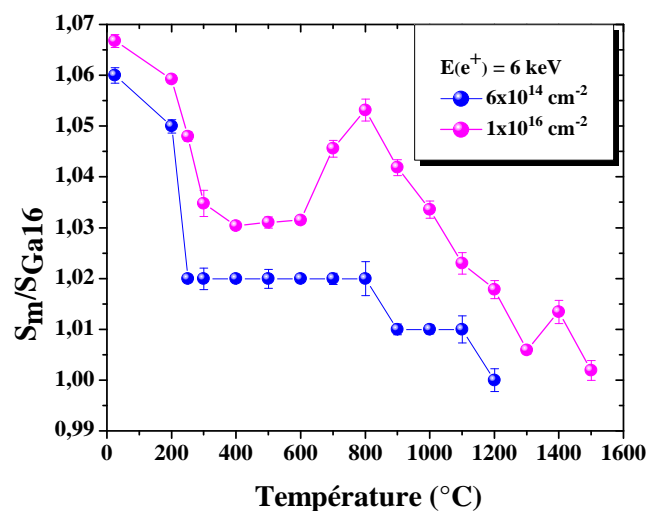


Figure IV.30 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques implantés ^3He 50 keV aux fluences de $6 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuits respectivement entre [RT- 1200°C] et [RT- 1500°C].

En effet, comme nous l'avons décrit précédemment, les mesures réalisées sur le disque implanté à la haute fluence laissent apparaître trois stades d'évolution des défauts. Pour le

Etude de l'endommagement de l'UO₂ induit par l'hélium

disque implanté à une fluence de 6×10^{14} at.cm⁻² deux stades de recuit ont été observés, et tous les deux montrent une baisse de piégeage des positons dans les défauts lacunaires. Le premier est visible entre 200°C et 300°C et le deuxième pour les températures supérieures à 800°C. Le stade à 600°C enregistré pour la haute fluence n'apparaît pas pour ce disque. Ceci est dû certainement à la faible concentration de défauts induits après implantation. Les résultats des simulations SRIM corroborent cette hypothèse et donnent un nombre de dpa pour la haute fluence 20 fois (voir **Tableau IV.10**) supérieure par rapport à la basse fluence. Pour le disque implanté à 1×10^{16} at.cm⁻², l'évolution des caractéristiques d'annihilation entre 600°C et 800°C a été interprétée comme l'agglomération des défauts simples pour former des gros défauts. Pour cette plage de température, il semble donc qu'à basse fluence, un mécanisme d'agglomération des lacunes n'a pas eu lieu dans l'échantillon, car la concentration de défauts initiale est faible et que les lacunes sont trop éloignées entre elles pour s'agglomérer, ce qui favorise par conséquent leur migration et leurs élimination dans la surface du disque.

IV.4.3.c. Interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires

Parmi les objectifs principaux de ce chapitre est l'étude de l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires. Il a été démontré dans le cas du silicium [34] et du tungstène [35;36;37] que l'insertion des atomes d'hélium dans les défauts lacunaires pourrait empêcher la détection de ces défauts par PAS. Afin de scruter l'effet de piégeage de l'hélium dans les défauts lacunaires pour le matériau UO₂, nous avons réalisé des mesures d'élargissement doppler sur deux disques UO₂ irradiés iode d'énergie de 8 MeV à une fluence de 1×10^{13} at.cm⁻², et un des deux disques est implanté ³He d'énergie 50 keV à une fluence de 5×10^{15} at.cm⁻².

La courbe S(E), représentée sur la **Figure IV.27**, révèle un comportement de positons similaire pour les deux disques tels qu'implantés. Ce comportement signifie que la concentration de défauts est la même pour les deux échantillons. Les points S(W), correspondant à des énergies de 5 keV à 25 keV (voir **Figure IV.27**), mesurés sur les deux échantillons se positionnent au même endroit sur la droite D_e, ce qui indique la présence de défaut Schottky dans la zone endommagée des disques. Ces résultats pourraient contredire l'hypothèse du piégeage de l'hélium dans les défauts de Schottky. Cependant, ils sont incapables d'infirmer et de confirmer l'interaction de l'hélium avec les lacunes d'uranium ou/et d'oxygène car la spectroscopie d'annihilation de positons ne sonde pas la présence de ces défauts. En revanche, nous rappelons que les mesures de canalisation par faisceau d'ion ont montré (voir **section IV.3.2**) une localisation de la majorité (97 %) des atomes d'hélium dans les sites octaédriques. Après recuit à des températures inférieures à 600°C, la PAS montre un stade de recuit (200-300°C) similaire pour les deux disques et qui est attribué dans les discussions précédentes à la migration des interstitiels d'oxygène. De plus, les mesures de désorption He n'enregistrent aucun relâchement à ces gammes de températures. Enfin, les analyses réalisées par canalisation et les simulations McChasy sont unanimes sur la stabilité des atomes d'hélium dans les sites octaédriques. Grâce à ces résultats nous pouvons conclure que l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires induit dans l'UO₂ n'a pas lieu après implantation et avant recuit à 600°C.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

Pour les températures de recuit allant de 700°C à 900°C, les valeurs de $S(T)$ enregistrées sur le disque implanté hélium sont plus importantes en comparaison au disque juste pré-irradié. Cette différence est due certainement à l'écart des doses d'endommagement induites dans les deux disques, car les résultats des simulations SRIM donnent un nombre de dpa (voir **Tableau IV.10**) plus important pour le disque implanté hélium (0,0154 dpa iode; 0,2 dpa He). De plus, l'effet de l'hélium en présence des défauts lacunaires pourrait jouer un rôle non négligeable sur l'évolution des caractéristiques $S(T)$. Nous avons vu précédemment que l'hélium et les défauts lacunaires deviennent mobiles dans la matrice UO_2 à partir de 600°C. L'hélium localisé en site interstitiel octaédrique commence à migrer en empruntant des chemins énergétiquement favorables à sa migration. D'après les calculs ab-initio réalisés par Yun et al. [3], l'hélium se déplace d'un site octaédrique à un autre en passant par les monolacunes d'uranium et/ou d'oxygène. Alors une grande fraction de l'hélium sera relâchée de l'échantillon et une autre fraction moins importante pourrait se piéger dans de gros défauts formés après précipitation des défauts simples. D'après les résultats de canalisation, la distribution de l'hélium devient aléatoire après recuit à 800°C. Alors nous pouvons supposer que ce stade commun aux deux techniques (canalisation, PAS) est une signature de la formation de bulles d'hélium qui s'accompagne de la formation de clusters de lacunes, les deux initiés par la mobilité des défauts lacunaires simples. Des observations par MET sont actuellement en cours dans l'objectif de mieux comprendre le rôle de la formation et de la stabilité des bulles vis-à-vis de la mobilité de l'hélium. Sur la **Figure IV.31**, une stabilité des défauts lacunaires est observée entre 1000 et 1300°C. Cette stabilité est liée probablement à la présence de l'iode.

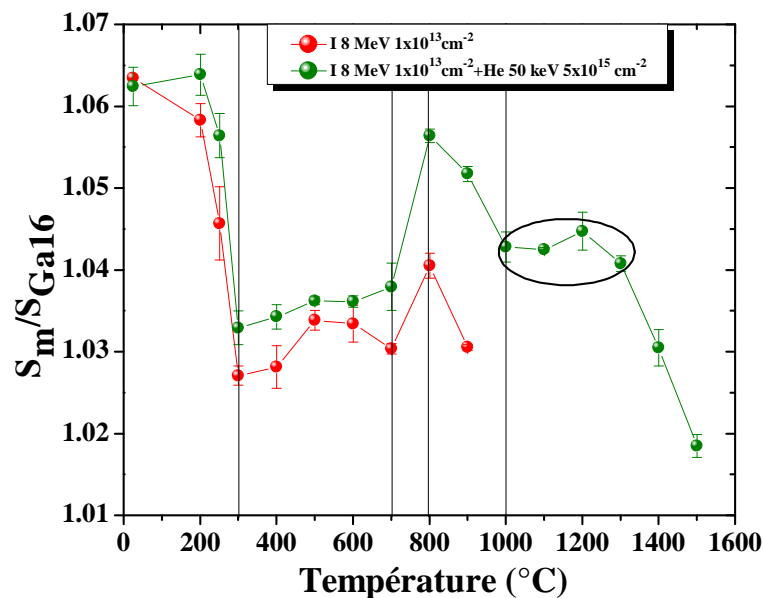


Figure IV.31 : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques irradiés iode 8 MeV à une fluence $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$, l'un des deux a été implanté ^3He 50 keV à une fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

IV.5. Conclusions du chapitre

Nous avons étudié au cours de ce chapitre l'évolution en fonction de la température de recuit de la localisation des atomes d'hélium et les défauts lacunaires induits par He dans le dioxyde d'uranium. Des échantillons UO_2 monocristallins et polycristallins ont été implantés à température ambiante avec des ions ^3He à une énergie de 50 keV à des fluences d'implantation allant de 1×10^{14} à 1×10^{16} at.cm⁻². Pour réaliser ces études, la spectroscopie d'annihilation de positons et les techniques d'analyse par faisceau d'ions ont été utilisées.

Le premier objectif de ce chapitre était de scruter l'effet de la température d'implantation d'hélium sur les éventuelles modifications de concentration d'hélium et distribution de défauts lacunaires en fonction de la profondeur dans des UO_2 polycristallins. Les résultats des mesures PAS ont montré que la nature, la concentration et la distribution en fonction de la profondeur des défauts lacunaires sont les mêmes pour les deux températures explorées (77 K et température ambiante). Les mesures NRA semblent révéler une distribution He décalée vers la surface pour une implantation à température ambiante. Mais, en tenant compte de la faible résolution de la technique, nous pourrions considérer que ces écarts entre les deux profils expérimentaux ne sont pas significatifs.

Le couplage des techniques NRA/C et RBS/C a permis d'obtenir des informations essentielles quant à la localisation des atomes d'hélium. Après implantation, la technique révèle qu'une grande fraction des atomes d'hélium occupe les sites interstitiels octaédriques de la matrice UO_2 . Ce résultat est confirmé par les simulations McChasy qui montrent une localisation de 97 % des atomes d'hélium au centre de ces sites. Pour des températures de recuit inférieures à 600°C, il semble que l'hélium reste stable dans ces sites. De 600°C jusqu'à 700°C, l'hélium devient mobile et sa position dans le site octaédrique évolue légèrement. Pour cette gamme de température, nous supposons que les fractions d'hélium retenues, estimées à 90 % pour le recuit à 600°C et 70 % pour celui à 700°C, sont localisées proche des sites octaédriques. Après recuit à 800°C pendant 30min, la majorité des atomes d'hélium, évaluée à 95 % d'après les calculs McChasy, est distribuée aléatoirement dans la matrice. Cette caractéristique peut être associée à la précipitation des atomes d'hélium sous forme de bulles.

L'autre objectif de ce chapitre est d'examiner en fonction de la température à l'aide de PAS et la technique de canalisation respectivement l'évolution de la distribution des défauts lacunaires et la restauration des sous-réseaux U et O. Les mesures de la spectroscopie d'annihilation de positons sur les échantillons tels que implantés ont confirmé la création de défauts après implantation. La concentration de ces défauts, supposés être des défauts de Schottky, dépend de la fluence d'implantation et leur distribution en profondeur est hétérogène. Après recuit, trois stades d'évolution des défauts majeurs ont été observés à 200°C, à 600°C et à 800°C par PAS pour la fluence 1×10^{16} at.cm⁻². Ces étapes se traduisent par une baisse de concentration de défauts à 200°C, une augmentation de la fraction d'annihilation avec les électrons de faible moment S à partir de 600°C et à une diminution considérable de la concentration de défauts au-delà de 800°C. Les hypothèses les plus

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

plausibles pour interpréter ces évolutions sont : la migration des interstitiels pour la première étape, l'agglomération et formation de gros défauts pour la deuxième et enfin la dissociation et l'élimination des défauts pour le dernier stade observé à haute température. Les températures à laquelle apparaissent le premier et le deuxième stade de recuit des défauts correspondent à des stades de restauration des sous-réseaux uranium et oxygène.

Enfin, l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires a été étudiée avec PAS sur deux disques UO_2 , l'un irradié iode et l'autre pré-irradié iode et implanté hélium. Le résultat des mesures avant recuit révèle un comportement de positons similaire pour les deux disques. Ce résultat associé à celui des mesures de canalisation contredit le piégeage de l'hélium dans les défauts de Schottky dans le dioxyde d'uranium. A priori, l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires est effective à des températures de recuit supérieures à 600°C . La distribution aléatoire de l'hélium dans la matrice observée à 800°C par canalisation et l'apparition d'un stade d'évolution des défauts entre 600°C et 800°C sondés par PAS sur un disque UO_2 pré-irradié iode 8 MeV est peut être une signature de la précipitation de l'hélium sous forme de bulles. Ces interprétations mériteraient d'être étayés par des expériences et des caractérisations complémentaires, notamment par MET. Il semblerait quand même que la formation de clusters de lacunes soit favorisée par la présence de l'hélium.

IV.6. Bibliographie

- [1] G. Sattonnay, F. Garrido, L. Thomé, *Phil. Mag. Lett*, 84 (2004) 109.
- [2] J.P.Piron, M.Pelletier, J.Pavageau, Helium behaviour in spent UO₂ and MOX fuels, *Proceedings on fission gas behaviour in water reactor fuels*, p.319, Cadarache, 2000.
- [3] Y. Yun, O. Eriksson, P.M. Oppeneer, H. Kim, K. Park, *J. Nucl. Mater*, 385 (2009) 364.
- [4] F. Garrido, L. Nowicki, G. Sattonnay, T. Sauvage, L. Thomé, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 219–220 (2004) 196.
- [5] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, *J. Nucl. Mater*, 352 (2006) 144.
- [6] <http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>.
- [7] H. Labrim, "Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons", Thèse, Orléans, France, 2006.
- [8] G. Sattonnay, L. Vincent, F. Garrido, L. Thomé, *J. Nucl. Mater*, 355 (2006) 131.
- [9] J. Wong-Leung, M.S. Janson, B.G. Svensson, *J. Appl. Phys*, 93 (2003) 8914.
- [10] J. Soullard, *J. Nucl. Mater*, 135 (1985) 190.
- [11] J. Soullard, "contribution à l'étude des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium", Thèse, Poitiers, France, 1977.
- [12] J.F. Ziegler, U. Littmark, J.P. Biersack, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon, New York, 1985.
- [13] A. Turos, H. Matzke, S. Kwiatkowski, *Phys. Rev. Lett*, 65 (1990) 1215.
- [14] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, H. Khodja, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 268 (2010) 2133.
- [15] G. Martin, "Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium", Thèse, Orléans, France, 2007.
- [16] J.P. Crocombette, *J. Nucl. Mater*, 305 (2002) 29.
- [17] L. Nowicki, A. Turos, F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J. Jagielski, H. Matzke, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 136-138 (1998) 447.
- [18] F.Rufeh, D.R.Olander, T.H.Pigford, *Nucl. Sci. Eng*, 223 (1965) 335.
- [19] P.Sung, P.Sung, *Equilibrium solubility and diffusivity of helium in single-crystal uranium dioxide*, Thèse, Washington, U.S.A, 1967.
- [20] Y. Yun, O. Eriksson, P.M. Oppeneer, *J. Nucl. Mater*, 385 (2009) 510.
- [21] S. Guilbert, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, M.F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, J.M. Gras, *J. Nucl. Mater*, 327 (2004) 88.
- [22] D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jégou, S. Peugeot, J.M. Bart, *J. Nucl. Mater*, 325 (2004) 148.
- [23] T. Sauvage et al, *J. Nucl. Mater*, 327 (2004) 159.
- [24] D. Roudil, J. Bonhoure, R. Pik, M. Cuney, C. Jégou, F. Gauthier-Lafaye, *J. Nucl. Mater*, 378 (2008) 70.
- [25] H. Matzke, A. Turos, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 46 (1990) 117.
- [26] A. Turos, O. Meyer, L. Nowicki, J. Remmel, M. Wielunski, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 85 (1994) 448.
- [27] G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, P. Desgardin, C. Raepsaet, T. Sauvage, H. Khodja, P. Garcia, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 273 (2012) 122.

Comportement de l'hélium et son interaction avec les défauts

- [28] H. Matzke, A. Turos, *J. Nucl. Mater.*, 188 (1992) 285.
- [29] A. Turos, H. Matzke, M. Wielunski, L. Nowicki, *Nucl. Instr. & Meth. B*, 80-81 (1993) 1259.
- [30] H. Matzke, *J. Chem. Soc.*, 83 (1987) 1121.
- [31] J.-P. Crocombette, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 144101.
- [32] M. Freyss, T. Petit, J.P. Crocombette, *J. Nucl. Mater.*, 347 (2005) 44.
- [33] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, *Materials analysis by ion channeling*, Academic Press, INC, 1982.
- [34] F. Linez, "Propriétés des défauts lacunaires dans le carbure de silicium : évolution de leur nature en fonction des conditions d'irradiation et interaction avec l'hélium", Thèse, Orléans, France, 2012.
- [35] P.E. Lhuillier, "Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène", Thèse, Orléans, France, 2010.
- [36] P.E. Lhuillier, T. Belhabib, P. Desgardin, B. Courtois, T. Sauvage, M.F. Barthe, A.L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, *J. Nucl. Mater.*, 416 (2011) 13.
- [37] P.E. Lhuillier, A. Debelle, T. Belhabib, A.L. Thomann, P. Desgardin, T. Sauvage, M.F. Barthe, P. Brault, Y. Tessier, *J. Nucl. Mater.*, 417 (2011) 504.

Conclusion générale

Le dioxyde d'uranium est le combustible le plus utilisé dans les centrales nucléaires actuelles. Il est également un candidat potentiel pour certains des réacteurs de la quatrième génération. En fonctionnement dans les centrales, le combustible UO_2 subit d'importantes modifications chimiques et structurales dues aux conditions extrêmes de température et d'irradiation auxquelles il est soumis. Les nouvelles exigences d'efficacité de combustion, de sécurité ou de gestion des déchets imposent le développement de nouveaux réacteurs ou l'optimisation des combustibles incorporant plus de Pu ou d'actinides mineurs et un fonctionnement dans de nouvelles conditions de température et d'irradiation. Dans ce contexte les effets de la génération des espèces comme les produits de fissions (Kr, Xe, I et ...etc) et les particules alpha demeurent des problématiques majeures pour le concept des crayons de combustible. Les défauts induits par les irradiations ainsi que la présence de ces particules ont un rôle majeur dans l'évolution des propriétés du combustible. Les défauts peuvent fragiliser le solide, et peuvent constituer des sites d'incorporation pour les produits de fission. Ils ont un impact direct sur la dégradation de la conductivité thermique et les cinétiques de diffusion des espèces dans le matériau et conduire à des gonflements qui peuvent menacer l'intégrité de la gaine du crayon de combustible. Bien que le dioxyde d'uranium demeure le combustible nucléaire le plus étudié, son utilisation pose nombre de questions scientifiques, tant fondamentales que plus appliquées. Les objectifs de cette thèse ont été fixés sur la base de questions fondamentales qui restent ouvertes et dont les réponses sont indispensables pour mieux prévoir le comportement du combustible en réacteur grâce à la simulation. Quel est le rôle des défauts lacunaires dans le comportement des gaz comme l'iode, le krypton et l'hélium dans le dioxyde d'uranium? Ce travail de thèse s'est focalisé sur deux axes : d'une part l'identification des défauts lacunaires induits par irradiation aux ions lourds (iode, krypton) dans le dioxyde d'uranium et sur leur évolution en fonction de la température, et d'autre part les propriétés de l'hélium, en particulier sa localisation dans le cristal UO_2 , sa migration et son éventuelle interaction avec les défauts lacunaires. Ces études ont pour vocation d'apporter des données expérimentales utilisables dans des codes de simulations numériques qui serviront à prévoir d'une part le comportement du dioxyde d'uranium au sein d'un réacteur nucléaire de génération IV et l'évolution des combustibles usés pour des périodes de stockages très longues.

Préalablement à l'étude de l'endommagement du matériau UO_2 par différentes particules, la qualité des échantillons (polycristallins et monocristallins) vierges, polis et recuits à 1700°C pendant 24 h sous Ar/H_2 , a été vérifiée. Des caractérisations par microscopie électronique à balayage, réalisées sur des polycristaux, ont révélées une microstructure bien définie avec des grains relativement gros de taille moyenne $\approx 18 \mu\text{m}$. Les caractéristiques d'annihilation des disques polycristallins et monocristallins préparés dans ces conditions sont comparables et indiquent que la qualité des matériaux est suffisante pour étudier les défauts lacunaires créés par implantations aux ions légers ou lourds dans le dioxyde d'uranium.

Le premier volet de ce travail de thèse a porté sur l'étude des défauts lacunaires induits par irradiations avec des ions lourds, iode et krypton, tous deux produits de fission présentant des propriétés chimiques différentes et donc des comportements différents (comme cela a été évoqué dans la partie bibliographique), dans le dioxyde d'uranium polycristallin. Les irradiations iode ont été réalisées avec une énergie de 8 MeV à deux fluences différentes 1×10^{13} et 5×10^{15} at.cm⁻². Le krypton est implanté à fortes fluences 5×10^{15} , 1×10^{16} et 3×10^{16} at.cm⁻² à deux énergies distinctes 3,5 et 4 MeV. Les défauts lacunaires et leurs stades de recuits ont été sondés par la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS). Cette étude a montré les rôles importants que peuvent jouer les défauts lacunaires et la présence des gaz krypton et iode dans l'évolution du matériau UO₂.

Premièrement, l'irradiation avec des ions iode induit des défauts lacunaires et un seul type est détecté par PAS qui semble correspondre au défaut de Schottky. La distribution de ces défauts en fonction de la profondeur est homogène dans le cas de la basse fluence (1×10^{13} at.cm⁻²) et affiche une homogénéité apparente pour la haute fluence (5×10^{15} at.cm⁻²). La concentration de ces défauts augmente en fonction de la fluence d'implantation de l'iode et atteint un maximum lié à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky à la fluence 5×10^{15} at.cm⁻². Dans un disque UO₂ implanté krypton à 3×10^{16} at.cm⁻², au moins deux états de piégeage des positons ont été sondés; le premier correspondrait au piégeage dans les défauts de Schottky et l'autre dans des défauts lacunaires plus gros. La distribution des défauts sondés en fonction de la profondeur est hétérogène avec un minimum de piégeage au maximum du pic d'implantation de Kr qui peut s'expliquer par la présence d'atome de krypton dans le défaut lacunaire qui devient invisible aux positons.

Deuxièmement, l'évolution des défauts lacunaires sondés par PAS a été suivie en fonction de la température de recuit et des conditions d'implantation. Tout d'abord, l'étude de l'évolution des caractéristiques d'annihilations de positons dans des UO₂ implantés iode, ont permis de mettre en évidence plusieurs stades de recuit des défauts lacunaires. Le premier stade a été observé entre 25 et 400°C où la concentration des défauts de Schottky créés durant les implantations aux ions iode diminue quelle que soit la fluence d'implantation. La recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène semble être l'hypothèse la plus plausible pour expliquer cette diminution. Le deuxième stade est observé à partir de 700°C, où des gros défauts commencent à se former et leur taille et/ou nombre augmente en fonction de la température de recuit et de la fluence d'implantation. L'agglomération des défauts est probablement responsable de ce changement. Au-delà de 800°C pour la basse fluence et 1100°C pour la haute fluence, une diminution de la concentration de défauts a été constatée. Les amas lacunaires formés peuvent, soit se dissocier ce qui diminue par conséquent leur concentration, soit être décorés par les ions iode ce qui réduit leur volume libre. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température et de la durée de recuit et ainsi que de la fluence d'implantation du krypton sur l'évolution des défauts lacunaires. Les résultats expérimentaux révèlent des changements de la taille et de la concentration des défauts, en fonction des conditions expérimentales, sur toute la profondeur des échantillons étudiés. Les mesures PAS montrent que les défauts lacunaires ont largement évolué vers des défauts de volume plus gros et des nouvelles caractéristiques d'annihilation

Conclusion générale

de positons ont été mises en évidence probablement liées au piégeage des positons dans des bulles/cavités de taille nanométrique. Ces gros défauts lacunaires ont été sondés dans les 100 premiers nanomètres et d'autres plus petits sont présents en très proche surface et plus spécifiquement en profondeur. La formation de ces défauts pourrait s'expliquer par la capture de gaz krypton et la capture des lacunes, dont l'efficacité dépend de la concentration de chacune des entités et de leur rapport.

Le deuxième volet de ce travail a été consacré à l'étude de la localisation des atomes d'hélium dans le cristal de dioxyde d'uranium et à son évolution en fonction de la température de recuit en utilisant la technique de canalisation couplée à l'analyse par réaction nucléaire (NRA/C). En parallèle l'endommagement induit par l'introduction de l'hélium (implantation) a été suivi par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford en canalisation (RBS/C) et NRA/C pour le désordre sur les deux sous-réseaux Uranium et Oxygène et par spectroscopie d'annihilation de positons pour les défauts lacunaires. Pour ce travail des échantillons d' UO_2 ont été implantés avec de l'hélium 3 à une énergie de 50 keV à des fluences allant de 10^{14} à 10^{16} at.cm⁻².

Le couplage des techniques NRA/C, RBS/C et PAS a permis d'obtenir des informations essentielles quant à la localisation des atomes d'hélium et leur évolution au sein du matériau UO_2 . Après implantation, la technique de canalisation révèle qu'une grande fraction des atomes d'hélium occupe les sites interstitiels octaédriques de la matrice UO_2 . Ce résultat est confirmé par les simulations McChasy qui montrent une localisation de 97 % des atomes d'hélium au centre de ces sites. Ces résultats indiquent la solubilité de l'hélium dans UO_2 est supérieur ou égale à $2,1 \times 10^{-7}$ mol.g⁻¹ ou $4,63 \times 10^{-3}$ cm³.g⁻¹. Pour des températures de recuit inférieures à 600°C, il semble que l'hélium reste stable dans ces sites. De 600°C jusqu'à 700°C, l'hélium devient mobile, une fraction du gaz est désorbée et la position des atomes He dans le site octaédrique évolue légèrement. Pour cette gamme de température, les mesures suggèrent que les fractions d'hélium retenues, estimées à 90 % pour le recuit à 600°C et 70 % pour celui à 700°C, sont localisées proche des sites octaédriques. Après recuit à 800°C pendant 30 min, le relâchement est très important et la majorité des atomes d'hélium retenus dans le monocristal, évaluée à 95 % d'après les calculs McChasy, est distribuée aléatoirement dans la matrice. Cette caractéristique peut être associée à la précipitation des atomes d'hélium sous forme de bulles.

L'autre objectif de ce deuxième volet est d'examiner en fonction de la température à l'aide de la spectroscopie d'annihilation de positons et de la technique de canalisation respectivement l'évolution de la distribution des défauts lacunaires et la restauration des sous-réseaux U et O. Les résultats expérimentaux et simulés de la technique de canalisation mettent en évidence la création de désordre dans le sous-réseau uranium après implantation. Les mesures de la spectroscopie d'annihilation de positons sur les échantillons tels que implantés ont confirmé la création de défauts lacunaires après implantation. La concentration de ces défauts, supposés être des défauts de Schottky, dépend de la fluence d'implantation et leur distribution en profondeur est hétérogène. Après recuit, trois stades d'évolution des défauts majeurs ont été observés à 200°C, à 600°C et à 800°C pour la fluence 1×10^{16} at.cm⁻². Ces

étapes se traduisent par une baisse de concentration à 200°C, une augmentation de la fraction d'annihilation avec les électrons de faible moment S à partir de 600°C et à une diminution considérable de la concentration de défauts au-delà de 800°C. Les températures à laquelle apparaissent le premier et le deuxième stade de recuit des défauts correspondent à des stades de restauration des sous-réseaux uranium et oxygène.

Enfin, l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires a été étudiée avec PAS sur deux disques UO_2 , l'un irradié iode et l'autre pré-irradié iode et implanté hélium. Le résultat des mesures avant recuit révèle un comportement de positons similaire pour les deux disques. Ce résultat associé à celui des mesures de canalisation montre que l'hélium n'est pas piégé dans les défauts de Schottky dans le dioxyde d'uranium. A priori, l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires est effective à des températures de recuit supérieures à 600°C. La distribution aléatoire de l'hélium dans la matrice observée à 800°C par canalisation et l'apparition d'un stade d'évolution des défauts entre 600°C et 800°C sondés par PAS correspondant à une agglomération sur un disque UO_2 pré-irradié iode 8 MeV peut être une signature de la précipitation de l'hélium sous forme de bulles.

Perspectives

Certaines pistes peuvent être explorées afin de compléter ce travail et de conforter nos hypothèses.

Tout d'abord, dans le cas des implantations aux ions krypton et iode il serait intéressant de réaliser des mesures de temps de vie des positons sur des disques implantés à forte fluence et recuit à différentes températures. Les calculs des caractéristiques d'annihilation S et W , par DFT, devraient apporter des informations cruciales sur la nature des amas lacunaires et la décoration de Krypton ou d'iode. La microscopie électronique en transmission (MET) et la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) pourraient respectivement nous informer sur l'éventuelle précipitation des atomes iode et déterminer l'environnement local du gaz en fonction de la température. Nous pourrions également poursuivre l'étude de l'évolution des défauts lacunaires en minimisant la concentration de gaz krypton et de défauts lacunaires induits par des implantations à faibles fluences associées à de hautes énergies. L'effet de la température et de la durée de recuit sur les stades d'évolution des défauts doit être exploré en effectuant des traitements thermiques à des températures inférieures à 1000°C avec des temps de recuit qui peuvent varier de quelques minutes jusqu'à quelques heures. Ces études pourraient permettre de sonder et suivre les mécanismes qui conduisent à la formation des bulles de Kr.

Pour finaliser les expériences de canalisation, il serait nécessaire de faire des analyses et des simulations (Monte-Carlo) complémentaires. Il faudrait d'abord simuler, à l'aide du code McChasy, les résultats des mesures de canalisation réalisées avec des deutons de 950 keV. Ces simulations pourraient permettre de vérifier la stabilité des atomes d'hélium dans les sites octaédriques à des températures inférieures à 600°C. Elles pourront également

Conclusion générale

déterminer si l'hélium est localisé proche des sites octaédriques à 700°C. En perspective, il faudrait réaliser des mesures de canalisation, suivant les axes principaux d'un monocristal implanté à des fluences croissantes (supérieures à 10^{16} at.cm⁻²) pour sonder éventuellement la précipitation de l'hélium et mieux approcher la limite de solubilité. Les résultats de cette étude peuvent être couplés à des analyses par microscopie électronique à transmission. Il serait aussi intéressant de réaliser des expériences de localisation des atomes de He sur des monocristaux implantés He et irradiés iode 8 MeV par exemple pour comprendre pourquoi la désorption de l'hélium est observée à plus haute température dans ces conditions.

Liste des figures

Figure I.1 : L'évolution de la technologie des installations nucléaires depuis les années cinquante [2].	11
Figure I.2 : Les températures de fonctionnement et les dégâts attendus (en déplacements par atome, dpa) de la Génération IV par rapport aux générations précédentes [4].	14
Figure I.3 : Exemples typique d'un noyau d'une particule TRISO. Pour une particule non irradiée (à gauche). Pour une particule irradiée à son périphérique (au centre)-Pour une particule irradiée à son centre (à droite) [9].	15
Figure I.4 : Schéma du principe de fonctionnement du GFR.	16
Figure I.5 : Schéma du principe de fonctionnement du SFR.	17
Figure I.6 : Structure cristalline de l'UO ₂ . Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères grises et ceux d'oxygène par des sphères vertes.	18
Figure I.7 : Diagramme des phases du système U-O.	19
Figure I.8 : Représentations à trois dimensions des différents types de défauts de structure dans le réseau d'UO ₂ . Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères grises et les atomes d'oxygènes par des sphères vertes. Les défauts sont représentés par des cercles discontinus. a) V _U , b) V _O , c) I _U en site octaédrique, d) I _O en site octaédrique, e) PF _U , f) PF _O , g) V _U V _O et h) Sch V _O V _U V _O .	21
Figure I.9 : Représentation du défaut de Willis (a) et de sa relaxation (b) [32].	22
Figure I.10 : Schéma du cluster cuboctaèdre [30].	22
Figure I.11 : Les trois configurations possibles du défaut de Schottky lié notés Sch1, Sch2 et Sch3. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les trois lacunes en turquoise.	24
Figure I.12 : Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur le matériau UO ₂ polycristallin vierge élaboré avec la méthode de frittage [47].	25
Figure I.13 : La morphologie par microscopie optique de la face polie d'un disque UO ₂ fritté [50].	26
Figure I.14 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire et ainsi que la zone des cascades obtenus par calcul SRIM [54] d'ions iode d'énergie 10 MeV dans UO ₂ .	27
Figure I.15 : Illustration du phénomène de cascade de déplacement initié par un premier atome choqué (Primary Knock-on Atom).	28
Figure I.16 : a) Evolution du nombre total de défauts d'uranium et de l'oxygène en fonction de l'énergie des PKA. b) Evolution de la taille des amas de lacunes et d'interstitiels après une simulation d'une cascade de déplacement dans UO ₂ [16].	28
Figure I.17 : Images de microscopie électronique à balayage réalisées sur des combustibles irradiés : a) 23 GWd/t, b) 44 GWd/t, c) 83 GWd/t, d) La structure RIM [65].	29
Figure I.18 : Evolution du paramètre de maille de du dioxyde d'uranium en fonction de dpa [66].	30
Figure I.19 : Espèces chimiques créées lors de la fission et leurs rendements de fission en ²³⁵ U [71].	32
Figure I.20 : Droite d'Arrhenius des coefficients de diffusion thermique déterminée pour l'iode [80].	37
Figure I.21 : Images MET des lames minces UO ₂ implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence 7x10 ¹⁵ at.cm ⁻² tel qu'implantée et recuites à 600°C, 1000°C et 1500°C [80].	39
Figure I.22 : Evolution des distributions en taille des bulles observées dans les lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie de 250 keV à la fluence 7x10 ¹⁵ at.cm ⁻² [80].	39

Figure I.23 : Images MET illustrant l'effet d'un recuit thermique à 1370°C sur les bulles dans des lames minces d'UO₂. Une seule zone de la surface est suivie, avec un cercle à gauche marquant le même point dans chaque micrographie. Des exemples de comportement des bulles sont marquées, avec "x", "l" et "v" signifiant respectivement : la disparition, la coalescence et la migration des bulles durant le recuit. 40

Figure I.24 : La densité théorique (en lignes continues) et expérimentale (symboles ouverts) des bulles de gaz volatils et leur rayon dans l'UO₂ après recuit 1 h en fonction de la température. Triangle : Krypton, carré : iode [84]. 41

Figure I.25 : Sites d'incorporation d'hélium dans la maille cristalline d'UO₂. 42

Figure I.26 : Cartographie d'hélium (a) et image optique correspondante (b) d'un échantillon UO₂, après une montée en température jusqu'à 1000°C [91]. 43

Figure I.27 : Profils d'hélium en profondeur dans des échantillons d'UO₂ implantés à une énergie de 0.1 MeV et à une fluence de 7×10^{14} at.cm⁻², puis recuits à 800°C. G1 : non irradié et G2 irradié en brome 220 MeV à une fluence de 3×10^{15} at.cm⁻² [92]. 44

Figure I.28 : D_{intra} et D_{inter} comparés aux coefficients de diffusion disponibles dans la littérature. 45

Figure I.29 : Résumé de la solubilité de l'hélium dans UO₂ mesurée par différents auteurs [97]. 47

Figure I.30 : Images MET de lames minces de monocristaux d'UO₂ implantés en hélium. L'échantillon implanté 7×10^{15} at.cm⁻² (a) tel qu'implanté et (b) recuit à 600°C. (c) L'échantillon implanté $2,6 \times 10^{16}$ at.cm⁻² et recuit 600°C. La formation de dislocations, de bulles d'hélium et de cloques ont été observées, indiquées par des flèches [99]. 48

Figure I.31 : Schéma représentant les principaux objectifs de la thèse. 51

Figure II.1 : Principe de la diffusion élastique. 59

Figure II.2 : Spectre RBS des deutons d'énergie de 500 keV rétrodiffusés mesuré sur le dioxyde d'uranium pour un angle $\theta=165^\circ$ 60

Figure II.3 : Sections efficaces des réactions nucléaires ³He (²H, ⁴He) ¹H [3] et ¹⁶O (²H, ⁴He) ¹⁴N [4] en fonction de l'énergie des deutons incidents. 61

Figure II.4 : a) Spectre expérimental enregistré à $\theta = 165^\circ$ pour une énergie des deutons de 950 keV sur UO₂ b) Spectre expérimental enregistré à $\theta = 0^\circ$ sur UO₂. 62

Figure II.5 : Schéma de la configuration expérimentale du dispositif DIADDHEM pour l'analyse de désorption He dans le matériau UO₂. 63

Figure II.6 : Cycle de recuit et courbes de relâchement He en fonction du temps pour deux échantillons UO₂ frittés, implantés à $9,2 \times 10^{15}$ at.cm⁻² puis recuits à 1000°C/1h [8]. 63

Figure II.7 : Schéma de la configuration expérimentale du dispositif DIADDHEM, utilisé pour la détermination par NRA des profils de He en profondeur. 64

Figure II.8 : Profil en profondeur d'hélium implanté à une fluence de 9×10^{15} at.cm⁻² et à une énergie de 500 keV dans un échantillon d'UO₂ [9]. 65

Figure II.9 : Schéma du principe de la technique de canalisation. 66

Figure II.10 : Schématisation d'une canalisation axiale. Ψ_c est l'angle critique de canalisation i.e. l'angle formé par le faisceau incident et l'axe du cristal. r_{\min} est la distance entre l'ion et la rangée atomique. 67

Figure II.11 : (a) Spectres de RBS en canalisation enregistrés à divers degrés de désalignement par rapport à l'axe du cristal (b) Courbes de balayage angulaire enregistrées suivant un axe (ligne continue) et un plan (ligne discontinue). 68

Figure II.12 : Illustration schématique des rendements de canalisation $(1-\chi_R)$, de décanalisation χ_R et de la rétrodiffusion directe χ_S dans un cristal parfait. 69

Liste des figures

- Figure II.13** : Montage de l'échantillon et représentation en vue de profil de la tête goniométrique et des détecteurs. Le détecteur 1 enregistre les deutons rétrodiffusés et les α issus de la réaction nucléaire $^{16}\text{O} (^2\text{H}, \alpha) ^{14}\text{N}$. Le détecteur 2 situé à l'arrière de l'échantillon enregistre le signal protons (correspondant à l'hélium) issu de la réaction nucléaire $^3\text{He} (^2\text{H}, ^1\text{H}) ^4\text{He}$ 70
- Figure II.14** : Représentation en vue de haut et de profil des signes de rotation Rot X et Rot Y. 71
- Figure II.15** : Projection stéréographique pour la détermination des coordonnées de l'axe $\langle 111 \rangle$ 72
- Figure II.16** : Plans rencontrés lors de l'alignement autour des axes de bas indices $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans la structure cubique. 72
- Figure II.17** : Spectres expérimentaux enregistrés en direction de canalisation axiale $\langle 111 \rangle$ et en direction aléatoire pour les signaux U et He sur un disque UO_2 implanté He 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ 73
- Figure II.18** : Distributions en profondeur des ions ^3He de 50 keV implantés dans UO_2 à la fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et des déplacements par atome d'oxygène et d'uranium. Les différentes distributions sont calculées par SRIM [13]. La région d'intérêt est représentée par un rectangle en couleur rouge (hachuré). 74
- Figure II.19** : Représentation des zones d'intérêt pour le signal uranium et oxygène suivant l'axe principal $\langle 111 \rangle$ 75
- Figure II.20** : Courbes de balayage angulaire (DIP) enregistrées suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ et le plan (111). La courbe en bleu représente le signal hélium, en vert le signal oxygène et en noir le signal uranium. 76
- Figure II.21** : Comparaison de l'endommagement induit par les ions $^3\text{He}^+$ de 50 keV implantés à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ dans l' UO_2 à celui engendré par le faisceau d'analyse D^+ d'énergie de 950 keV pour réaliser un DIP axial. 77
- Figure II.22** : Processus de désintégration de ^{22}Na 80
- Figure II.23** : Schéma de principe du faisceau du CEMHTI. 80
- Figure II.24** : Profil d'implantation des positons lents monoénergétiques dans UO_2 82
- Figure II.25** : Représentation schématique de l'effet Doppler lors de l'annihilation de la paire électron-positon. 84
- Figure II.26** : Schéma de principe d'une chaîne de mesure d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV. 85
- Figure II.27** : Spectre brut d'élargissement Doppler. 86
- Figure II.28** : Schéma de spectre corrigé représentant les zones délimitées pour les fractions d'annihilation S et W. 87
- Figure II.29** : Représentation de la structure en couches homogènes modélisée par le logiciel VEPFIT. 88
- Figure II.30** : Evolution, en fonction de l'énergie des positons, des fractions d'annihilation de faible moment S/S_{ref} (a) et de fort moment W/W_{ref} (b) et variation de S en fonction de W (c) pour un disque d' UO_2 avant (O) et après implantation (\blacksquare) $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. La ligne en trait continu est la courbe théorique issue de l'ajustement par Vepfit. 89
- Figure II.31** : Evolution théorique des fractions d'annihilations positon-électron de faible moment S et positon-électron de fort moment W en fonction de la taille des lacunes dans le silicium. 90
- Figure III.1** : Surface d'un disque massif polycristallin à la fin des différentes étapes de préparation (découpe, polissage, recuit). La taille moyenne des grains est d'environ 18 μm 96
- Figure III.2** : Evolution des fractions d'annihilation de faible moment S (a) et de fort moment W (b) normalisées par rapport à la référence Ga16 en fonction de l'énergie des

	positons pour les échantillons UO_2 polis recuits à $1700^\circ\text{C}/24\text{h}$ sous atmosphère humidifiée Ar/H_2 . (c) Variation de S en fonction de W.	97
Figure III.3	: Profils d'implantation et d'endommagements (dpa) dans le dioxyde d'uranium simulés à l'aide du logiciel SRIM pour les ions : a) iode d'énergie 8 MeV à la fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. b) krypton d'énergie 3,5 MeV à la fluence $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$	101
Figure III.4	: Largeur du profil d'implantation en profondeur des positons dans le dioxyde d'uranium en fonction de l'énergie d'implantation pour 3 fractions 75, 90 et 99 %.	102
Figure III.5	: Les spectres P(E,T) des premiers atomes choqués du réseau uranium en fonction de l'énergie des PKA, calculés pour les trois ions (He, I, Kr) à l'aide du logiciel SRIM.	103
Figure III.6	: Les spectres P(E,T) des premiers atomes choqués du réseau uranium en fonction du nombre d'atomes déplacés par cascade, calculés pour les trois ions (He, I, Kr) à l'aide du logiciel SRIM.	104
Figure III.7	: Caractéristiques d'annihilation de positons dans des disques UO_2 vierge recuits à $1700^\circ\text{C}/24\text{h}$ sous Ar/H_2 et tels que implantés : I 8 MeV à $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ et à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, Kr 3,5 MeV $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et ^3He 1 MeV $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. a) S en fonction de l'énergie des positons. b) W en fonction de l'énergie des positons. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible (resp. fort) moment cinétique.	107
Figure III.8	: Evolution des caractéristiques S (W) d'annihilation des disques UO_2 vierge recuit à $1700^\circ\text{C}/24\text{h}$ sous Ar/H_2 tels que implantés : iode 8 MeV à $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ et à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, Krypton 3,5 MeV $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et ^3He 1 MeV $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. L'ensemble des résultats est normalisé par rapport à la référence Ga16. Le segment D_e représente l'annihilation des positons dans les défauts de Schottky. Le segment D représente le prolongement de celui de D_e	108
Figure III.9	: Image MET sous-focalisée d'un disque UO_2 tel qu'implanté avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence $7 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. La température d'implantations est maintenue au-dessous de 100°C [17].	111
Figure III.10	: Caractéristiques d'annihilation S (W) moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 18 et 25 keV pour les échantillons d' UO_2 implantés avec différents ions. L'ensemble des échantillons ont été initialement recuits à $1700^\circ\text{C}/24\text{h}/\text{Ar}$ (H_2) avant implantation. Le point en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky créés par l'implantation hélium.	112
Figure III.11	: Evolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température (RT- 1500°C) mesurées sur le disque UO_2 implanté en iode à 8 MeV à la fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. a, b, et c) S en fonction de l'énergie incidente des positons. d, e et f) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible (resp. fort) moment cinétique.	115
Figure III.12	: Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6, 12 et 24,5 keV en fonction de la température de recuit pour le disque poli et recuit $1700^\circ\text{C}/24\text{h}/\text{ArH}_2$ et implanté iode 8 MeV à une fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	117
Figure III.13	: Evolution la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} en fonction de W_m/W_{Ga16} mesurée pour l'échantillon UO_2 implanté en iode à 8 MeV à la fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit entre RT et 1500°C . Les trois figures représentent les S (W) des positons d'énergie : a) 6 keV, b) 12 keV et c) 24,5 keV. Sur chaque figure sont représentés le point représentatif du réseau (S_L , S_W), le segment de droite D_e et le point de	

Liste des figures

- saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. S (reps. W) représente la fraction de positons qui s'annihilent avec des électrons de faible (reps. fort) moment cinétique. 118
- Figure III.14** : Caractéristiques d'annihilation S (W) moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 20 et 25 keV pour l'échantillon d' UO_2 implanté iode à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à des températures allant de 25 à 400°C. Le disque a été initialement recuit à 1700°C/24h/Ar (H_2) avant implantation. Le triangle en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. 121
- Figure III.15** : Caractéristiques d'annihilation S (W) moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 20 et 25 keV pour l'échantillon d' UO_2 implanté iode à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à des températures allant de 600 à 1100°C. Le disque a été initialement recuit à 1700°C/24h/Ar (H_2) avant implantation. Le triangle en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. 122
- Figure III.16** : Caractéristiques d'annihilation S (W) moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 20 et 25 keV pour l'échantillon d' UO_2 implanté iode à haute fluence $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à des températures allant de 600 à 1100°C. Le disque a été initialement recuit à 1700°C/24h/Ar (H_2) avant implantation. Le triangle en couleur jaune foncé correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky. 124
- Figure III.17** : Evolution de caractéristiques d'annihilation en fonction de la température (RT-900°C) mesurées sur le disque UO_2 implanté en iode à 8 MeV à la fluence de $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$. a) et b) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) et d) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e+/e- de faible (resp. fort) moment cinétique. 126
- Figure III.18** : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6, 12 et 24,5 keV en fonction de la température de recuit pour le disque implanté iode 8 MeV à une fluence $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$. L'évolution de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} des positons de 6 keV dans le cas de l'implantation iode à la haute fluence. 127
- Figure III.19** : Profils d'implantation et de d'endommagements (dpa) des ions krypton d'énergie 3,5 et 4 MeV dans le dioxyde d'uranium simulés à l'aide du logiciel SRIM pour la même fluence de $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ 131
- Figure III.20** : Rapport concentration atomique sur les dpa induits par les ions krypton d'énergie 3,5 et 4 MeV dans le dioxyde d'uranium respectivement à des fluences de $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ 131
- Figure III.21** : Caractéristiques d'annihilation des échantillons UO_2 implantés krypton 3,5 MeV à une fluence $3 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit sous Ar/ H_2 à différentes températures. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e+/e- de faible (resp. fort) moment cinétique. 133
- Figure III.22** : Caractéristiques d'annihilation des échantillons d' UO_2 implantés krypton 4 MeV à une fluence $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à 1500°C sous Ar/ H_2 à 2 et 12 heures. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e+/e- de faible (resp. fort) moment cinétique. 137
- Figure III.23** : Caractéristiques d'annihilation des échantillons d' UO_2 implantés krypton 4 MeV à deux fluences différentes 5×10^{15} et $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuit à 1500°C/2h/Ar/ H_2 . a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en

fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e⁺/e⁻ de faible (resp. fort) moment cinétique. 140

Figure III.24 : Caractéristiques d'annihilation S(W) des échantillons d'UO₂ implantés krypton 4 MeV à deux fluences différentes 5x10¹⁵ et 1x10¹⁶ at.cm⁻² et recuit à 1500°C/2h/Ar/H₂. a) entre 14 et 17 keV. b) Entre 17,5 et 25 keV..... 141

Figure IV.1 : Distribution en profondeur des ions hélium (³He) de 50 keV implantés dans UO₂ à la fluence de 1x10¹⁶ at.cm⁻². Distribution en profondeur des déplacements d'atomes d'oxygène et d'uranium, calculée par SRIM [12]. 152

Figure IV.2 : Le spectre en énergie P(T) des premiers atomes choqués PKA du réseau uranium, calculé pour les ions ³He implantés dans UO₂ à l'aide du logiciel SRIM [12]. 152

Figure IV.3 : Caractéristiques d'annihilation de positons dans les deux disques UO₂ implantés hélium 50 keV à une la fluence de 5x10¹⁵ at.cm⁻² à deux températures différentes : 77 K et température ambiante. a) S en fonction de l'énergie des positons; b) W en fonction de l'énergie des positons; c) S en fonction de W..... 154

Figure IV.4 : Profils en profondeur théorique et expérimentaux (77 K et RT) des ions hélium 3 de 50 keV implantés dans UO₂ à la fluence de 5x10¹⁵ at.cm⁻². 155

Figure IV.5 : a, b et c) Courbes de balayages angulaires enregistrées respectivement suivant les axes principaux <111>, <110> et <100> pour le sous-réseau U et les atomes He d'un monocristal UO₂ implanté 2x10¹⁴ at.cm⁻². d, e et f) Projections en sites interstitiels octaédrique (carré rouge) et tétraédrique (carré bleu) dans une structure cubique à faces centrées suivant les trois axes cristallographiques. Les cercles gris et verts hachurés représentent les atomes du réseau. Les mesures de canalisation ont été réalisées avec des deutons de 500 keV. 160

Figure IV.6 : a, b et c) Courbes de balayages angulaires enregistrées respectivement suivant les plans principaux (100), (111) et (110) pour le sous-réseau U et les atomes He d'un monocristal UO₂ implanté 2x10¹⁴ at.cm⁻². d, e et f) Projections en sites interstitiels octaédrique (carré rouge) et tétraédrique (carré bleu) dans une structure cubique à faces centrées suivant les trois plans cristallographiques. Les cercles verts hachurés représentent les atomes du réseau. Les mesures de canalisation ont été réalisées avec des deutons de 500 keV. 161

Figure IV.7 : Courbes de balayages angulaires réalisées avec des deutons de 950 keV suivant l'axe principal <110> pour le sous-réseau U et les atomes He sur un monocristal UO₂ implanté 1x10¹⁵ at.cm⁻². 162

Figure IV.8 : Courbes de balayages angulaires enregistrées suivant les axes principaux <111>, <110> et <100> pour le sous-réseau U et les atomes He pour un monocristal UO₂ implanté 2x10¹⁴ at.cm⁻². Simulations (lignes continues) ont été réalisées en utilisant l'hypothèse que tous les atomes d'hélium sont positionnés dans les sites octaédriques d'un cristal UO₂ parfait. Les mesures de canalisation et les simulations ont été réalisées avec des deutons de 500 keV. 163

Figure IV.9 : Arrangements atomiques suivant l'axe <110> du cristal UO₂ vus par le faisceau d'analyse. 164

Figure IV.10 : Courbes de balayages angulaires enregistrées suivant les axes principaux <111>, <110> et <100> pour le sous-réseau U et les atomes He sur un monocristal UO₂ implanté 2x10¹⁴ at.cm⁻². Les simulations (lignes continues) ont été réalisées en utilisant les valeurs suivantes des paramètres du modèle présenté : f₁ = 3 %; f₂ = 7 %; f₃ = 3 %. Les mesures expérimentales et les simulations ont été réalisées avec des deutons de 500 keV. 164

Figure IV.11 : Représentation dans un fragment de plan atomique (110) l'évolution de la position d'hélium dans un site octaédrique suivant la direction <111>. Les trois

Liste des figures

- lettres A, B et C désignent respectivement : atome d'uranium, atome d'oxygène et le site octaédrique. 166
- Figure IV.12** : a) Evolution du signal hélium en fonction de son positionnement dans le site octaédrique. b) Evolution du signal uranium après déplacement des atomes d'hélium. Les simulations ont été réalisées avec des deutons de 500 keV. 166
- Figure IV.13** : Courbe de désorption de l'hélium en fonction de la température d'un échantillon UO_2 implanté à une fluence d'hélium de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ 167
- Figure IV.14** : Évolution en fonction de la température de recuit des balayages angulaires réalisés suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ sur des monocristaux implantés hélium 3 d'énergie de 50 keV à la fluence $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. a) tel qu'implanté, b) 200°C, c) 300°C, d) 600°C, e) 700°C et f) 800°C. Les mesures ont été réalisées avec des deutons de 950 keV. 169
- Figure IV.15** : Évolution en fonction de la température de recuit des balayages angulaires réalisés suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ sur des monocristaux implantés ^3He d'énergie de 50 keV à la fluence $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. a) tel qu'implanté, b) 600°C, c) 700°C et d) 800°C. Les mesures ont été réalisées avec des deutons de 950 keV. 170
- Figure IV.16** : Quantités d'hélium relâchées déduites des mesures de canalisation avec des deutons de 950 keV sur les monocristaux d' UO_2 implantés et recuits à différentes températures. 170
- Figure IV.17** : Courbes de balayages angulaires enregistrées suivant l'axe principal $\langle 111 \rangle$ pour le sous-réseau U et les atomes He sur des monocristaux UO_2 implantés $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. a) Non-recuit, b) Recuit à 600°C/1h, c) Recuit à 800°C/30 min. Les mesures de canalisation et les simulations McChasy ont été réalisées avec des deutons de 500 keV. 172
- Figure IV.18** : a, b et c) Courbes de balayage angulaire enregistrées respectivement suivant les axes principaux $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ pour les sous-réseaux U et O sur un monocristal UO_2 implanté $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. d, e et f) Projections dans l'espace de la maille cristalline suivant les axes principaux du cristal. 177
- Figure IV.19** : Evolution en fonction de la température du χ_{\min} des signaux uranium et oxygène suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ des monocristaux UO_2 implantés avec des ions $^3\text{He}^+$ d'énergie de 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ 178
- Figure IV.20** : Evolution suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ du rendement minimum simulé sur les atomes (U, O et He) à $\Psi = 0^\circ$ en fonction de nombre d'atomes (a) U et (b) O déplacés aléatoirement dans la matrice UO_2 180
- Figure IV.21** : Evolution suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ du rendement minimum simulé sur les atomes (U, O et He) à $\Psi = 0^\circ$ en fonction de nombre d'atomes (a) U et (b) O déplacés. 180
- Figure IV.22** : Evolution suivant l'axe $\langle 100 \rangle$ du rendement minimum simulé sur les atomes (U, O et He) à $\Psi = 0^\circ$ en fonction de nombre d'atomes (a) U et (b) O déplacés. 180
- Figure IV.23** : Profils en profondeur de l'endommagement et de la concentration d'hélium générés dans UO_2 par ^3He 50 keV à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, calculés avec SRIM. 183
- Figure IV.24** : a) et b) Fraction d'annihilation avec des électrons de faible (S/SB23) et de fort moment (W/WB23) en fonction de l'énergie des positons pour des disques UO_2 implantés ^3He 50 keV à des fluence allant de $1 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ à $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$, implanté He 1 MeV à $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et l'échantillon vierge B23. C) Evolution de S en fonction de W. L'ensemble des résultats est normalisé par rapport à la référence B23. Le segment D_e représente l'annihilation des positons dans les défauts de Schottky. 184
- Figure IV.25** : Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques

	implantés ^3He 50 keV aux fluences de (a) 6×10^{14} at.cm $^{-2}$ et (b) 1×10^{16} at.cm $^{-2}$ et recuits respectivement entre [RT-1200°C] et [RT-1500°C].....	185
Figure IV.26	: Evolution de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} en fonction de W_m/W_{Ga16} mesurée à 6 keV pour les échantillons UO_2 implantés en ^3He 50 keV à des fluences (a) 6×10^{14} at.cm $^{-2}$ et (b) 1×10^{16} at.cm $^{-2}$ et recuits respectivement entre [RT-1200°C] et [RT-1500°C]. Sur chaque courbe sont représentés le point représentatif du réseau (S_L , W_L), le segment de droite D_e et le point de saturation de piégeage des positons dans les défauts de Schottky.....	186
Figure IV.27	: Caractéristiques d'annihilation mesurées sur des disques UO_2 vierge, irradié iode 8 MeV 1×10^{13} at.cm $^{-2}$, pré-irradié iode 8 MeV 1×10^{13} at.cm $^{-2}$ et implanté ^3He 50 keV à une fluence de 5×10^{15} at.cm $^{-2}$ et implanté ^3He 50 keV à une fluence de 1×10^{16} at.cm $^{-2}$. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e+/e- de faible (resp. fort) moment cinétique.	188
Figure IV.28	: Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} et W_m/W_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques UO_2 irradié iode 8 MeV 1×10^{13} at.cm $^{-2}$, pré-irradié iode 8 MeV 1×10^{13} at.cm $^{-2}$ et implanté ^3He 50 keV à une fluence de 5×10^{15} at.cm $^{-2}$ et implanté ^3He 50 keV à une fluence de 1×10^{16} at.cm $^{-2}$	189
Figure IV.29	: Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit sur des disques : le premier implanté hélium 50 keV à une fluence 5×10^{15} at.cm $^{-2}$, le deuxième irradié iode 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm $^{-2}$ et le troisième pré-irradié iode 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm $^{-2}$ et implanté hélium 50 keV à une fluence 5×10^{15} at.cm $^{-2}$	191
Figure IV.30	: Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques implantés ^3He 50 keV aux fluences de 6×10^{14} at.cm $^{-2}$ et 1×10^{16} at.cm $^{-2}$ et recuits respectivement entre [RT-1200°C] et [RT-1500°C].	193
Figure IV.31	: Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{Ga16} mesurée pour des positons de 6 keV en fonction de la température de recuit pour les disques irradiés iode 8 MeV à une fluence 1×10^{13} at.cm $^{-2}$, l'un des deux a été implanté ^3He 50 keV à une fluence 5×10^{15} at.cm $^{-2}$	195

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des 6 projets de réacteurs présélectionnés par le forum Génération IV [7].	13
Tableau I.2 : Energies de formation de défauts théoriques et expérimentales dans le dioxyde d'uranium en eV. (-) valeurs non-disponibles.	23
Tableau I.3 : L'énergie de Formation (en eV) d'un défaut de Schottky lié et isolé (Sch et ISch respectivement), calculée avec GGA+U [23].	24
Tableau I.4 : Température de recuits des défauts et leur énergie d'activation dans l'UO ₂ mise en solution [44].	31
Tableau I.5 : Les énergies d'incorporation et de solution (en eV) de l'iode dans différents défauts d'UO ₂ stœchiométrique, calculées avec GGA+USP.	33
Tableau I.6 : Energies en (eV) d'incorporation et de solution du krypton en position interstitielle, dans une lacune d'uranium et d'oxygène et dans les défauts de Schottky.	34
Tableau I.7 : Gamme de température, coefficient pré-exponentiels D ₀ et énergie d'activation d'étude de diffusion de l'iode dans UO ₂ .	36
Tableau I.8 : Energies d'incorporation d'hélium calculées avec différentes méthodes dans l'UO ₂ pour les différents sites de la structure fluorine : le site d'uranium (V _U), le site d'oxygène (V _O) et le site octaédrique (SIO).	42
Tableau I.9 : Barrière d'énergie calculée pour la migration d'hélium entre deux sites interstitiels octaédriques SIO.	45
Tableau II.1 : Sections efficaces de la diffusion du deutérium sur les atomes U, O et He.	60
Tableau II.2 : Région d'intérêt des signaux uranium et oxygène suivant l'axe <111>.	75
Tableau II.3 : Région d'intérêt des signaux uranium et oxygène suivant l'axe <110>.	75
Tableau II.4 : Région d'intérêt des signaux uranium et oxygène suivant l'axe <100>.	76
Tableau III.1 : Résultats d'ajustement des courbes expérimentales par Vepfit dans les disques polycristallins et l'échantillon monocristallin polis et recuits à 1700°C durant 24 h sous Ar/H ₂ .	98
Tableau III.2 : Récapitulatif des conditions d'implantations iode et krypton dans les échantillons UO ₂ polycristallins. Caractéristiques (Rp, ΔRp, Concentration au maximum Cmax) des profils d'ions et la dose d'endommagement induite (dpa) calculées par SRIM.	100
Tableau III.3 : La valeur de l'énergie pour laquelle la moitié des PKA d'uranium ont été créés avec une énergie inférieure. 99 % des PKA ont une énergie inférieure à P ₉₉ .	104
Tableau III.4 : Rapport des concentrations atomiques de I sur les dpa induits par les ions iode d'énergie de 8 MeV à une fluence de 5x10 ¹⁵ at.cm ⁻² .	110
Tableau III.5 : Rapport des concentrations atomiques de Kr sur les dpa induits par les ions krypton d'énergie de 3,5 MeV à une fluence de 3x10 ¹⁶ at.cm ⁻² .	110
Tableau III.6 : Les déplacements par atomes induits et les concentrations atomiques des ions iode dans les zones sondées par des positons de 6, 12 et 24,5 keV, dans le cas de l'implantation à 5x10 ¹⁵ at.cm ⁻² .	117
Tableau III.7 : Température de recuits des défauts dans l'UO ₂ [22].	119
Tableau III.8 : Les déplacements par atomes induits et les concentrations atomiques des ions iode dans les zones sondées par des positons de 6, 12 et 24,5 keV, dans le cas de l'implantation iode 8 MeV à faible fluence.	127
Tableau III.9 : Récapitulatif des conditions de recuits des UO ₂ après les implantations des ions krypton.	130

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Conditions d'implantation d'hélium dans les échantillons UO ₂ polycristallins vierges et pré-irradiés iode.	150
Tableau IV.2 : Récapitulatif de la liste des monocristaux utilisés dans le cadre de l'étude de la localisation d'hélium dans le réseau cristallin d'UO ₂ et de la restauration des sous-réseaux U et O.	151
Tableau IV.3 : Le nombre d'atomes d'uranium déplacés pour une énergie de PKA U donnée.	1533
Tableau IV.4 : Concentrations maximales expérimentale (77 K et RT) et simulée de l'hélium 3 de 50 keV implanté dans UO ₂ à la fluence de 5×10^{15} at.cm ⁻²	155
Tableau IV.5 : Energies d'incorporation d'hélium calculées par différentes méthodes dans l'UO ₂ pour les différents sites de la structure fluorine : le site d'uranium (V _U), le site d'oxygène (V _O) et le site interstitiel octaédrique (SIO).	165
Tableau IV.6 : Récapitulatif des monocristaux utilisés dans le cadre de l'étude de la localisation d'hélium par NRA/C dans le réseau cristallin UO ₂ en fonction de la température.	168
Tableau IV.7 : Paramètres utilisés pour la simulation des DIP expérimentaux. f ₁ et f ₂ représentent respectivement la fraction d'atomes d'uranium positionnée dans des sites octaédriques et déplacée aléatoirement dans la maille cristalline; f ₃ est la fraction d'hélium distribuée aléatoirement dans la structure cristalline.	172
Tableau IV.8 : Résultats expérimentaux des mesures de $\Psi_{1/2}$ et de χ_{\min} des deux sous réseaux U et O pour les trois axes du cristal <111>, <110> et <100>.	177
Tableau IV.9 : Paramètres utilisés pour la simulation des DIP expérimentaux. f ₁ et f ₂ représentent respectivement la fraction d'atomes d'uranium positionnée dans des sites octaédriques et déplacée aléatoirement dans la maille cristalline; f ₃ est la fraction d'hélium distribuée aléatoirement dans la structure cristalline.	181
Tableau IV.10 : Conditions d'implantation d'hélium dans les échantillons UO ₂ polycristallins vierges et pré irradiés iode.	182

Annexes

Annexe A1 : Mesure des temps de vie des positons

Annexe A2 : Traitements thermiques réalisés sur les UO₂

Recuits sous atmosphère

Recuits sous vide

Annexe A3 : Evolution des caractéristiques d'annihilation S(E) et W(E) en fonction de la température dans les disques UO₂ implantés ³He

La basse fluence : 6×10^{14} at.cm⁻²

La haute fluence : 1×10^{16} at.cm⁻²

Annexe A1

Mesure des temps de vie des positons

Un spectromètre de temps de vie associé à une source ^{22}Na permet d'enregistrer le temps qui sépare la détection d'un gamma d'énergie 1,28 MeV de celle d'un gamma d'annihilation à 511 keV. Il enregistre le temps que vit un positon entre sa naissance et sa disparition. Nous avons vu précédemment que l'annihilation est marquée par l'émission simultanée à 180° de deux photons γ de 511 keV. L'émission de ces deux photons donne une information très précise sur la disparition du positon (signal STOP). Nous savons également que pour une source de ^{22}Na , l'émission d'un positon est accompagnée de l'émission d'un rayonnement γ d'une énergie de 1,28 MeV. Comme les γ à 511 keV pour l'annihilation, la détection d'un γ de 1,28 MeV permet de dater l'apparition du positon dans le solide (signal START).

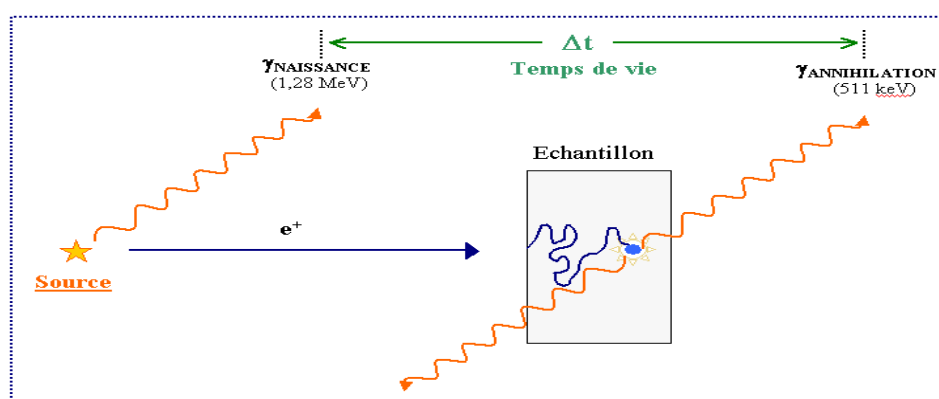


Figure A1-1 : Schéma de principe de la mesure du temps de vie du positon.

Les sources sont préparées par évaporation de quelques gouttes d'une solution aqueuse de sel enrichi en ^{22}Na ($^{22}\text{NaCl}$), déposées sur une feuille d'aluminium. Lors de la mesure, la source de positons et le solide étudié sont au contact. Le montage prend la forme d'un «sandwich», c'est-à-dire que la source est placée entre deux échantillons de caractéristiques identiques. L'épaisseur des échantillons doit être suffisante pour que la quasi-totalité des positons s'annihilent dans la paire d'échantillons. La source de positons utilisée est de faible activité est de $20 \mu\text{Ci}$.

La chaîne d'acquisition du spectromètre de temps des positons utilisé lors de nos expériences comporte deux voies de détection : une voie START qui détecte l'émission du photon à 1,28 MeV, émis simultanément lors de la naissance du positon et une voie STOP qui détecte l'émission du photon à 511 keV caractéristique de l'annihilation du positon. Ces voies de détection sont reliées à un ensemble électronique qui permet de mesurer le temps qui sépare les émissions des deux photons et transforme ces mesures en signaux numériques utilisables par traitement informatique. Le schéma de principe est représenté dans la figure ci-dessous et comprend les éléments suivants : la source et les échantillons, deux voies de détection (détecteur + discriminateur), un convertisseur temps-amplitude et un convertisseur numérique relié à un PC et une Haute Tension permettant l'alimentation des deux détecteurs.

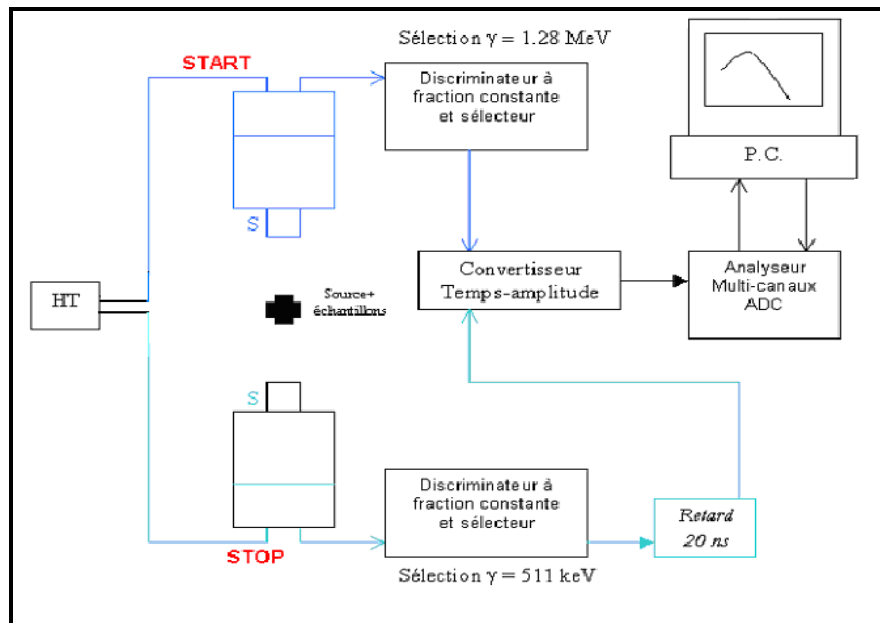


Figure A1-2 : Schéma électronique du spectromètre de temps de vie des positons.

Le système consiste à mesurer le nombre d'annihilations en fonction du temps. La probabilité pour qu'un positon s'annihile à l'instant t est donnée par :

$$p = \frac{dn(t)}{dt} = \sum_i I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right); \text{ où } n(t) \text{ représente la population de positons dans différents états}$$

à l'instant t , τ_i est la composante de temps de vie i et d'intensité I_i .

Si le matériau analysé comporte plusieurs types de défaut, on aura alors plusieurs composantes de temps de vie. Le spectre expérimental est la somme du bruit de fond et du produit de convolution de la distribution statistique des annihilations en fonction du temps $p(t)$ avec la fonction de résolution du spectromètre $R(t)$ qui est une gaussienne :

$$N_j = BF + \int_{t_j - \frac{\Delta t}{2}}^{t_j + \frac{\Delta t}{2}} R(t - t_j) p(t) dt$$

Une fois le spectre établi, une compilation des données et un traitement informatique devient impératif afin de déterminer la ou les composantes de temps de vie. Pour ce faire, on dispose d'un programme d'analyse ANAPCER1. Pour que l'analyse soit correcte, on doit tenir compte de la nature de l'échantillon analysé (matériaux, dopage, recuit) afin de déterminer les différents paramètres qu'on va devoir fournir au logiciel. La mesure de temps de vie du positon permet d'obtenir des informations sur la densité totale des électrons vue par le positon dans le milieu où il interagit. Grâce aux différents mécanismes d'annihilations spécifiques dans les défauts, les spectres de temps de vie des positons permettent d'obtenir des renseignements sur la nature de ces types de défauts.

Annexe A2**Traitements thermiques réalisés sur les UO₂**

Dans le but d'étudier l'interaction de l'hélium avec les défauts lacunaires en fonction de la température, nous avons utilisé deux systèmes de recuits thermiques. En effet, les recuits sous atmosphère contrôlée ont été réalisés dans un four tubulaire et d'autre sous vide dans un four à bombardement électronique. Ce dernier a été également utilisé pour recuire les monocristaux d'UO₂, dédiés aux expériences de canalisation.

Recuits sous atmosphère

Il s'agit d'un four conçu pour recuire des échantillons d'UO₂. Son système de chauffage est constitué de quatre barres en carbure de silicium (SiC) dans lesquelles on fait circuler un courant électrique dont l'intensité est contrôlée grâce à un thermocouple de régulation. L'échantillon est placé sur une plaque en alumine, elle-même située à l'extrémité d'un tube creux en alumine, la hauteur ayant été calculée de manière à ce que l'échantillon soit dans une zone de température homogène. La température effective, mesurée sur la surface arrière de l'échantillon, est déterminée à l'aide d'un thermocouple. L'avantage majeur de ce type de dispositif est de faire des recuits sous atmosphère contrôlée (Ar, Ar/H₂), et de monter en température jusqu'à 1600°C.

Une fois l'échantillon d'UO₂ placé dans le four, on procède à un balayage avec un mélange de gaz Ar/10%H₂. Le flux de gaz est contrôlé par un débitmètre dans un intervalle [30-40%] pendant une demi-heure à température ambiante afin d'éliminer les résidus d'oxygène. Ce balayage est maintenu tout au long du recuit pour éviter l'oxydation de l'échantillon. La pente de montée et de descente en température est fixée à 10°C/min pour éviter la cassure du tube en alumine. La procédure de recuit est illustrée sur la **Figure A2-1**.

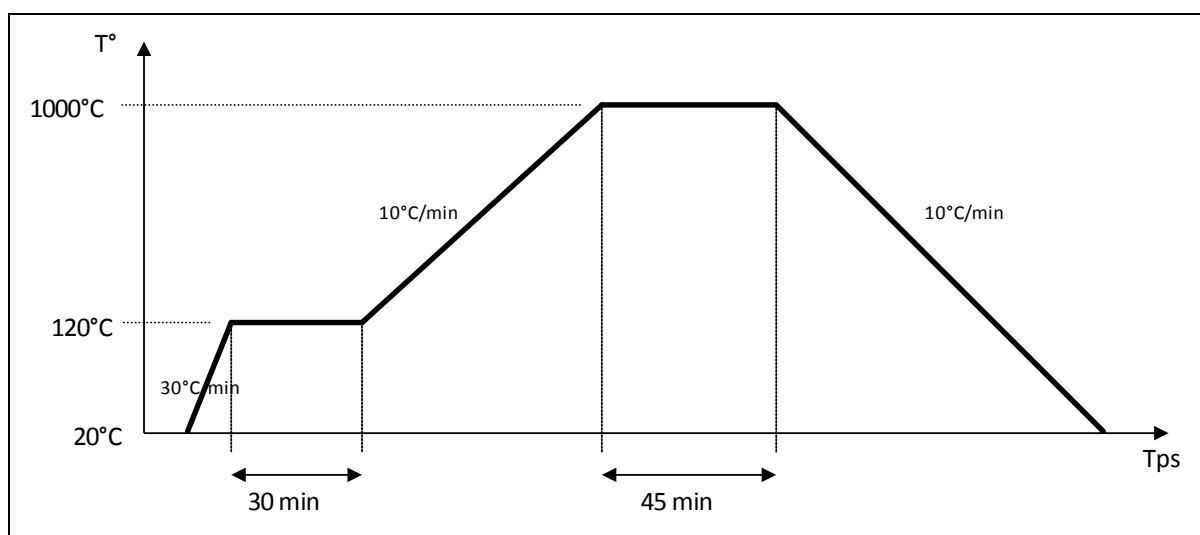


Figure A2-1 : Evolution de la température en fonction du temps d'un recuit thermique, réalisé sur un échantillon d'UO₂ dans le four tubulaire.

Recuits sous vide

Le but des recuits thermiques sous argon hydrogénée est de préserver la stœchiométrie du dioxyde d'uranium, néanmoins l'infusion de l'hydrogène dans l'échantillon peut avoir lieu. Pour cela, nous avons effectué des recuits sous vide dans le four à bombardement électronique. Dans ce dispositif, l'échantillon est monté sur un porte-échantillons en Mo, qui est chauffé à l'aide d'un filament de tungstène. Le filament est traversé par un courant électrique fourni par une alimentation haute puissance. Nous pouvons également appliquer une tension entre le filament et le porte-échantillons pour augmenter à la fois la vitesse de montée en température et la température maximale. Le système est maintenu sous vide secondaire $\sim 10^{-7}$ mbar. La température est mesurée directement sur l'échantillon avec de pyromètre monochromatique. Les paramètres de recuits sont équivalents à ceux réalisés sous atmosphère.

Annexe A3

Evolution des caractéristiques d'annihilation $S(E)$ et $W(E)$ en fonction de la température dans les disques UO_2 implantés 3He .

Dans cette annexe, nous représentons l'évolution des caractéristiques d'annihilation de positons S_m/S_{Ga16} , W_m/W_{Ga16} et ainsi que $S(W)$ en fonction de la température de recuit pour deux disques UO_2 implantés 3He 50 keV à deux fluences différentes 6×10^{14} et 1×10^{16} $at.cm^{-2}$

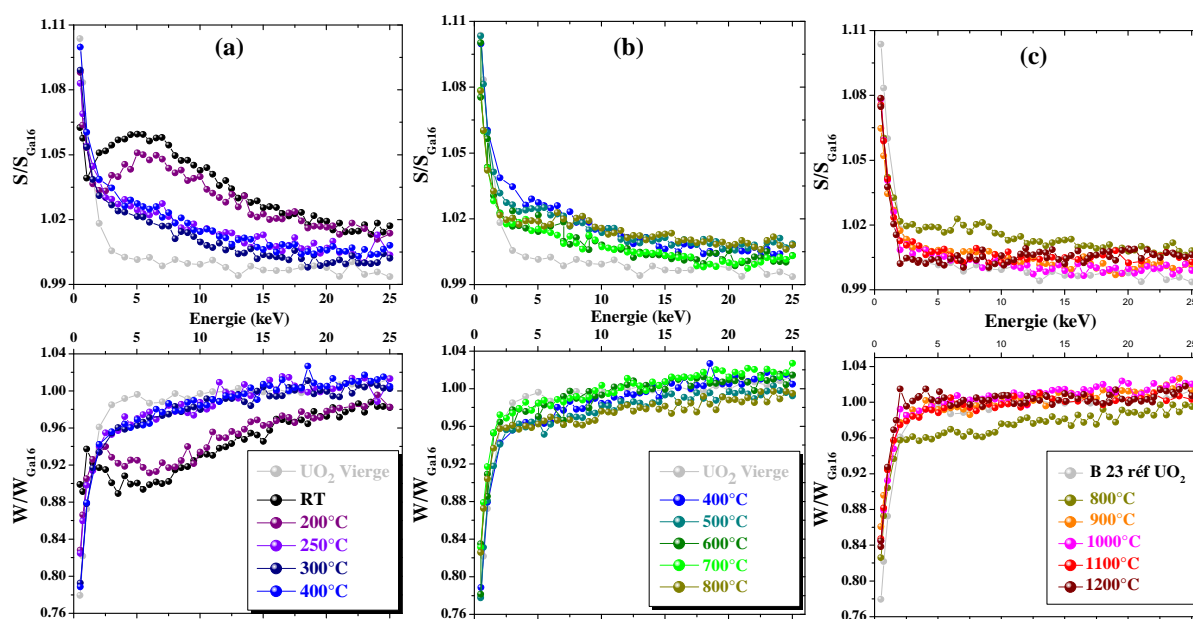
La basse fluence : disque UO_2 implanté He 50 keV à une fluence 6×10^{14} $at.cm^{-2}$ 

Figure A3-1 : Evolution des caractéristiques d'annihilation $S(E)$ et $W(E)$ en fonction de la température mesurées sur le disque UO_2 implanté en 3He à 50 keV à la fluence de 6×10^{14} $at.cm^{-2}$. a) RT-400°C, b) 400-800°C et c) 800-1200°C. S représente la fraction d'annihilation de paires e^+/e^- de faible moment cinétique (RT=température ambiante).

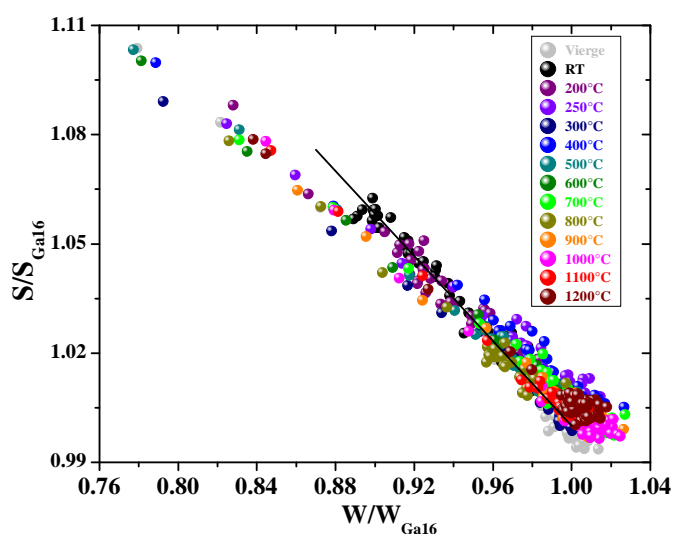


Figure A3-2 : Evolution de $S(W)$ en fonction de la température de recuit (RT-1200°C) mesurées sur le disque UO_2 implanté en 3He à 50 keV à la fluence de 6×10^{14} $at.cm^{-2}$.

La haute fluence : disque UO_2 implanté He 50 keV à une fluence $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$

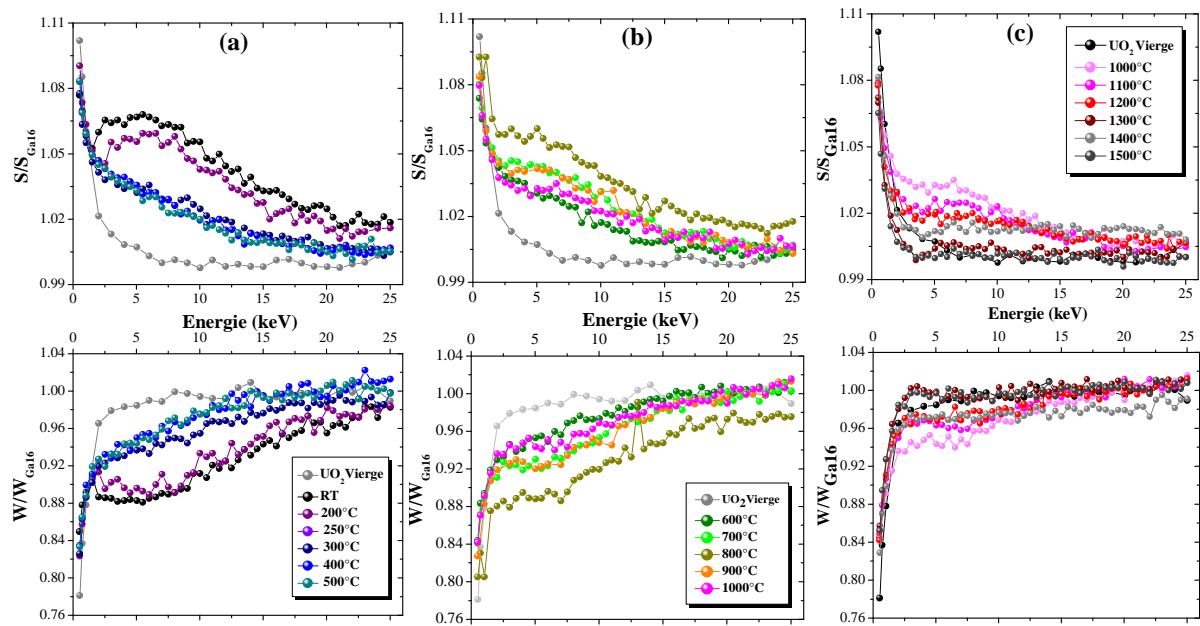


Figure A3-3 : Evolution des caractéristiques d'annihilation $S(E)$ et $W(E)$ en fonction de la température mesurées sur le disque UO_2 implanté en ^3He à 50 keV à la fluence de $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$. a) RT-500°C, b) 500-1000°C et c) 1000-1500°C.

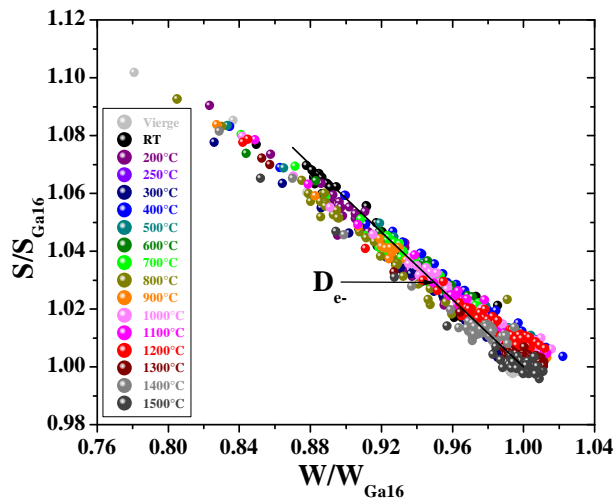


Figure A3-4 : Evolution de $S(W)$ en fonction de la température de recuit (RT-1500°C) mesurées sur le disque UO_2 implanté en ^3He à 50 keV à la fluence de $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$.

Tayeb BELHABIB

Comportement de l'hélium et endommagement induit par les produits de fission dans le dioxyde d'uranium

Résumé :

Dans les nouvelles centrales nucléaires dites 4^{ème} génération, comme d'ailleurs les anciennes, le dioxyde d'uranium devra opérer dans des milieux hostiles de températures et d'irradiation avec la présence des produits de fission (PF) et des particules alpha (α). Le fonctionnement dans ces conditions extrêmes induira des déplacements d'atomes et dégradera les propriétés thermiques et mécaniques du combustible UO_2 . La compréhension du comportement des défauts lacunaires, des PF et de l'hélium est cruciale pour prévoir le comportement du dioxyde d'uranium au sein de ces futures installations nucléaires.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude des défauts lacunaires induits par l'implantation de krypton et d'iode (quelques MeV) dans l' UO_2 polycristallin et leurs stades de recuits. L'analyse par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) a permis de mettre en évidence la création de défauts de Schottky V_U-2V_O dans le cas des implantations iode et la formation de clusters lacunaires contenant du gaz pour les implantations krypton. L'évolution en température de ces défauts générés dépend des paramètres d'implantation (nature des ions, énergie, fluence). Cette étude a montré les rôles importants que peuvent jouer les défauts lacunaires et la présence des gaz de fission dans l'évolution du matériau UO_2 . Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude et à la caractérisation, par PAS et les techniques d'analyse par faisceau d'ions (NRA/C et RBS/C), du comportement de l'hélium dans l' UO_2 . Les mesures de NRA/C et RBS/C révèlent une localisation d'une grande fraction d'hélium dans les sites interstitiels octaédriques de la matrice UO_2 . La localisation de l'hélium reste stable dans ces sites pour $T < 600^\circ\text{C}$, évoluent légèrement entre 600 et 700°C et devient aléatoire à 800°C . Les mesures PAS mettent en évidence trois stades d'évolution des défauts lacunaires : la recombinaison par migration des interstitiels d'oxygène, l'agglomération des défauts entre 600 et 800°C et leur dissociation et élimination lorsque la température augmente. Ces résultats suggèrent que le transport d'hélium est assisté par les défauts lacunaires.

Mots clés : Dioxyde d'uranium, hélium, Produits de fission, Défauts lacunaires, Spectroscopie d'annihilation de positons, Analyses par faisceau d'ions.

Helium behavior and damage induced by fission products in the uranium dioxide

Summary :

In the new fourth generation nuclear plants, as in the old ones, uranium dioxide must operate in hostile environments of temperature and irradiation with the presence of fission products (FP) and alpha particles (α). Operation in these extreme conditions will induce atoms displacements and degrade the thermal and mechanical properties of UO_2 fuel. Understanding the behavior of induced vacancy defects, FP and helium is crucial to predict the uranium dioxide behavior in the future nuclear reactors.

The first part of this thesis is dedicated to the study of vacancy defects induced by krypton and iodine implantation (a few MeV) in the UO_2 polycrystalline and of their evolution under annealing. Analysis by positron annihilation spectroscopy (PAS) has highlighted the creation of Schottky defects V_U-2V_O in the case of iodine implantations and formation of vacancy clusters containing the gas for krypton implantation. The temperature evolution of these defects depends on the implantation parameters (nature of the ion energy, fluence). This study showed the important roles that can play vacancy defects and the presence of fission gases in the evolution of UO_2 material.

Then we were interested in the study of the helium behavior in UO_2 its location and migration, agglomeration and interaction with vacancy defects by using PAS and ion beam analysis (NRA/C and RBS/C). The NRA/C and RBS/C characterizations showed a localization of a large helium fraction in the octahedral interstitial sites of the UO_2 matrix. The helium location in these sites remains stable for $T < 600^\circ\text{C}$, changing slightly between 600 and 700°C and becomes random at 800°C . Positron annihilation spectroscopy reveals three stages of vacancy defects evolution : The recombination with oxygen interstitial migration, defects agglomeration between 600 and 800°C and their dissociation and elimination when the temperature increases. These results suggest that the He transport is assisted by the vacancy defects.

Keywords : Uranium dioxide, Helium, Fission products, vacancy-type defects, Positron annihilation spectroscopy, Ion beam analysis.



**CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
3A rue de la Férollerie 45 071 ORLEANS, FRANCE**

