

# ETUDE PAR CANALISATION DU COMPORTEMENT DU DIOXYDE D'URANIUM IRRADIE AVEC DES IONS DE BASSE ENERGIE

Tien Hien NGUYEN

Directeur de thèse : Professeur Frederico GARRIDO

Laboratoire: Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, CNRS-IN2P3-Université Paris-Sud, Orsay Campus

Ecole doctorale : Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies, Géosciences et Environnement (534)

Université Paris-Sud

## 1 – Introduction

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, laboratoire commun au CNRS et à l'Université Paris-Sud situé sur le Campus d'Orsay. Cette thèse est consacrée à l'étude fondamentale du comportement sous irradiation du combustible nucléaire soumis au bombardement produit par les fragments de fissions en fin de parcours, i.e. lorsque le pouvoir d'arrêt nucléaire associé à la formation de défauts par collisions balistiques domine. Trois éléments chimiques ont été choisis pour irradier des monocristaux de dioxyde d'uranium : un élément insoluble dans le dioxyde d'uranium (ions xénon Xe d'une énergie cinétique de 470 keV) et deux éléments solubles (le lanthane La et le cérium Ce d'une énergie de 500 keV). Ces choix délibérés ont permis l'investigation des mécanismes d'endommagement induit par le bombardement ionique consécutif au pouvoir d'arrêt nucléaire, d'une part, et consécutif à l'incorporation d'impuretés à forte concentration, d'autre part. Les cristaux irradiés ont principalement été analysés par la technique de Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford en géométrie de Canalisation (RBS/C), couplées à une analyse réalisée grâce à un code de simulation numérique de type Monte Carlo. L'apport original de cette thèse de Doctorat a consisté à développer un modèle comportant deux types de défauts, désigné sous l'appellation « Two-type defect model » qui permet de tenir compte de l'existence de deux types d'interactions entre le faisceau d'analyse et les défauts cristallins : les défauts qui obstruent l'espace entre les rangées atomiques et les défauts qui déforment ces mêmes rangées. Il s'agit, d'une part, de déplacements aléatoire d'atomes dans la structure cristalline, considérés classiquement dans ce genre d'études, et d'autre part, - et c'est l'apport particulièrement original de cette thèse - les dislocations qui sont des défauts étendus.

## 2 – Technique de caractérisation de Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford en Canalisation

### A – Principe de technique de Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford

La Figure 1 présente un schéma descriptif du principe de la technique de rétrodiffusion Rutherford. Cette technique utilise un faisceau de particules légères, typiquement des ions H ou He, accélérées à des énergies comprises entre quelques centaines de keV et quelques MeV et envoyées vers la cible à analyser. Après interaction élastique avec les noyaux des atomes de la cible, une fraction des particules est rétrodiffusée et recueillie dans un détecteur situé vers l'avant de l'échantillon. Les données expérimentales obtenues se présentent sous la forme d'un spectre sur lequel figure le nombre de particules rétrodiffusées en fonction de l'énergie de ces particules. L'interaction entre une particule incidente et un atome cible est de type élastique. Par conséquent, la connaissance de l'énergie des particules rétrodiffusées donne accès à la composition chimique du solide et la profondeur des atomes à lesquelles les particules incidentes ont interagit.

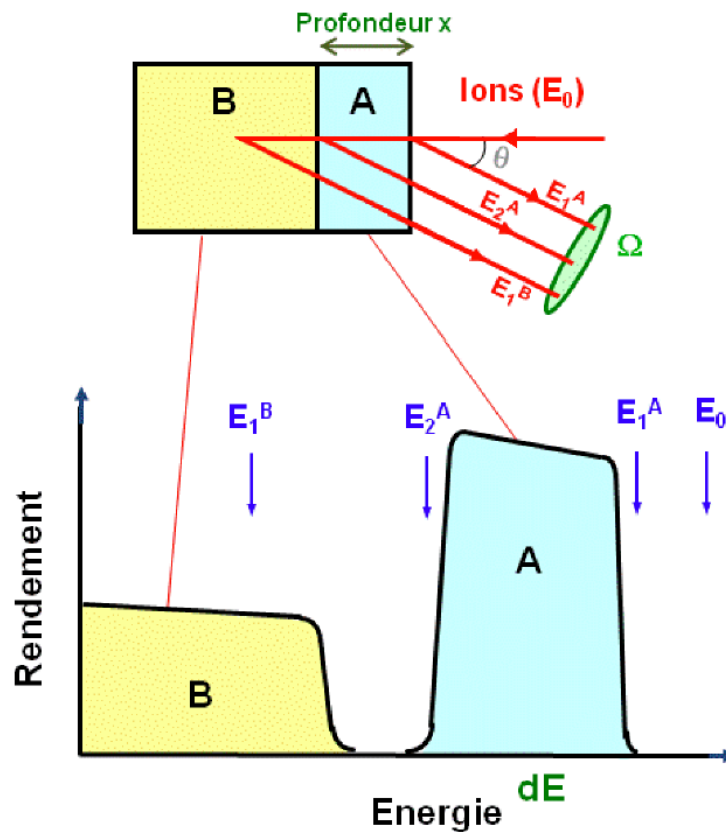


Figure 1: Représentation schématique d'un spectre de RBS obtenu sur un échantillon constitué de deux couches A et B.

La technique RBS/C permet également de déterminer la stœchiométrie du solide analysé. En effet, le nombre d'ions rétrodiffusés par un type d'atomes de la cible (pour un nombre connu de particules incidentes) donne le nombre de ce type d'atomes dans la cible *via* la section efficace de diffusion Rutherford. Pour un

potentiel d'interaction purement coulombien, la section efficace différentielle de diffusion élastique par unité d'angle solide s'écrit, dans le repère du laboratoire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \left( \frac{M_1 + M_2}{M_2} \right)^2 \frac{1}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

où  $\Omega$  est l'angle solide de détection ;  $\theta$  est l'angle de diffusion ;  $Z_1$  et  $Z_2$ , et  $M_1$  et  $M_2$  sont les numéros atomiques et les masses de la particule incidente et les atomes de la cible, respectivement ;  $E_0$  est l'énergie initiale de la particule incidente.

## B – Technique de canalisation

La technique de canalisation permet de mesurer le degré de cristallinité d'un échantillon et de localiser des impuretés ou les défauts présents dans la maille cristalline. Elle implique obligatoirement l'utilisation d'échantillons monocristallins. Les expériences de canalisation réalisées au cours de cette étude utilisent la technique RBS avec un faisceau incident d'ions hélium de 3.085 MeV, ce qui permet d'analyser les sous-réseaux uranium et oxygène du solide grâce à la réaction de résonance élastique nucléaire  $^{16}\text{O}(^4\text{He}, ^4\text{He})^{16}\text{O}$ . En géométrie de canalisation, et lorsque le faisceau incident est aligné selon un axe ou un plan cristallin (Figure 2), son interaction avec les atomes du matériau subit des changements importants. Les particules incidentes sont dirigées par les rangées atomiques qui se comportent comme des guides pour les ions énergétiques le long des canaux du cristal. La probabilité pour ces particules "dirigées", appelées particules canalisées, de rencontrer un atome dans la structure est extrêmement réduite par rapport aux particules orientées dans une direction aléatoire du cristal. Quand le faisceau incident est bien aligné suivant une des orientations cristallographiques, la fraction des ions canalisés peut atteindre 99 %, ce qui correspond à une diminution très importante du rendement de rétrodiffusion. Ce rendement varie en fonction : (a) de l'amplitude des vibrations thermiques des atomes autour de leur position d'équilibre (et donc de la température du solide analysé), (b) du désordre cristallin présent dans la cible. Il est en fait très sensible à un déplacement faible des atomes de leurs positions régulières dans la maille.

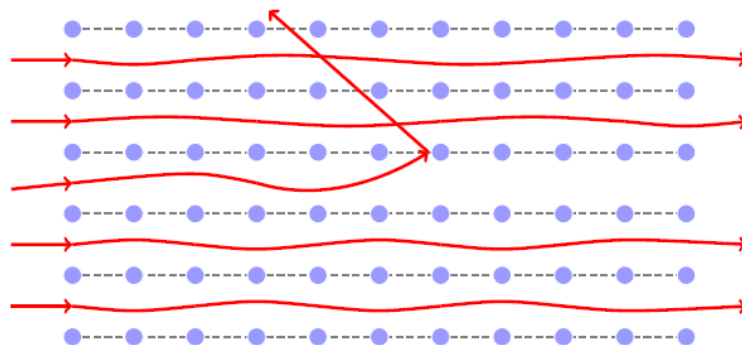


Figure 2: Phénomène de canalisation.

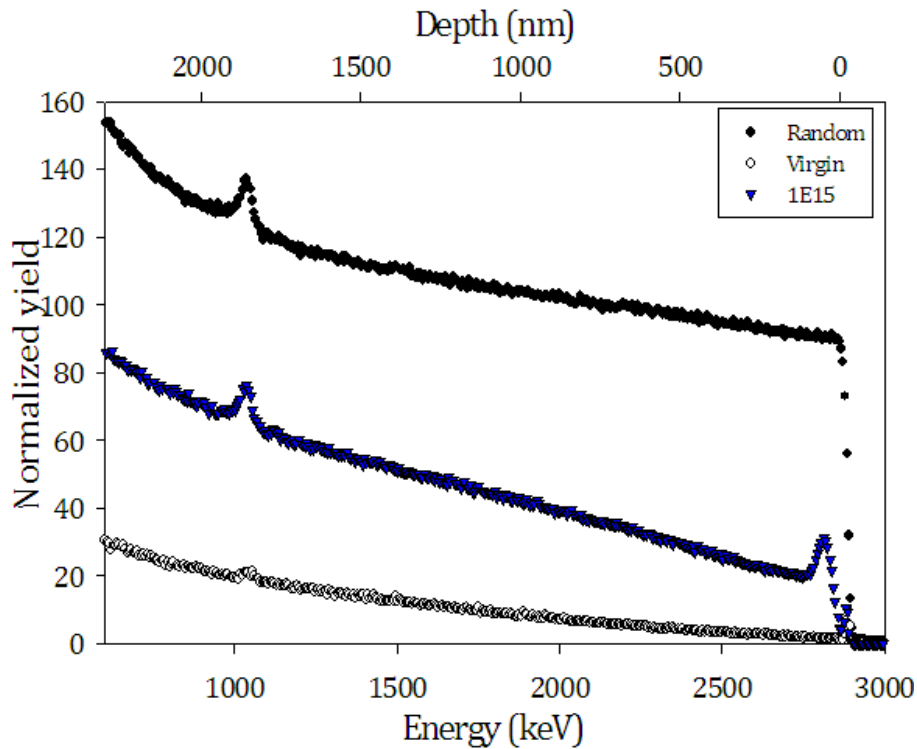


Figure 3: Spectres de rétrodiffusion enregistrés pour le monocristal de dioxyde d'uranium irradié avec le Xe de 470 keV à la fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Les spectres sont enregistrés en géométrie aléatoire (cercles noirs) et alignée selon l'axe  $\langle 100 \rangle$  sur le cristal vierge (cercles blancs) et irradié (triangles bleus). Le pic observé à 1038 keV est dû à la résonance d'interaction nucléaire élastique du faisceau incident avec les sous-réseaux d'oxygène.

Le processus de canalisation étant sensible à l'arrangement des atomes dans le cristal, cette technique permet de détecter une perturbation de la structure cristalline, à savoir, le déplacement des atomes autour de leurs positions d'équilibre. La présence de défauts induit une augmentation significative du nombre de particules décanalisées et conduit à une augmentation du signal de rétrodiffusion. Le rendement de rétrodiffusion en canalisation d'un cristal irradié sera donc plus important que celui du cristal vierge. Ce spectre donne des informations essentielles sur les défauts présents dans le cristal, à savoir, le taux d'endommagement cristallin et sa distribution en profondeur. Une analyse du spectre canalisé permet d'obtenir la distribution de défauts en fonction de profondeur.

### 3 – Méthode d'analyse du spectre canalisé par la simulation Monte Carlo

Typiquement, le spectre canalisé est analysé de manière analytique dans le cadre d'une approximation appelée « approximation des deux faisceaux ». Cette méthode est basée sur l'hypothèse que le faisceau incident est constitué de deux composantes: une composante décanalisée qui est rétrodiffusée (par plusieurs diffusions à petit angle) par tous les atomes du cristal (rétrodiffusion directe), et une composante canalisée qui n'est rétrodiffusée que par les atomes déplacés aléatoirement (rétrodiffusion directe). L'analyse du taux de désordre se restreint,

alors, à une séparation des contributions directes et indirectes au signal rétrodiffusé. La distribution des défauts en profondeur est également obtenue lors de cette séparation. Cependant cette méthode purement analytique ne permet essentiellement pas de distinguer les différents types de défauts induits par l'irradiation.

La simulation de type Monte Carlo permet de tenir compte de différents types de défauts possibles. La méthode utilisée pour analyser les données enregistrées dans la technique RBS/C est basée sur le calcul de la probabilité de rencontre entre un ion d'analyse et les atomes de la matrice. Cette méthode nous permet également de tenir compte de l'incorporation des ions implantés dans le cristal.

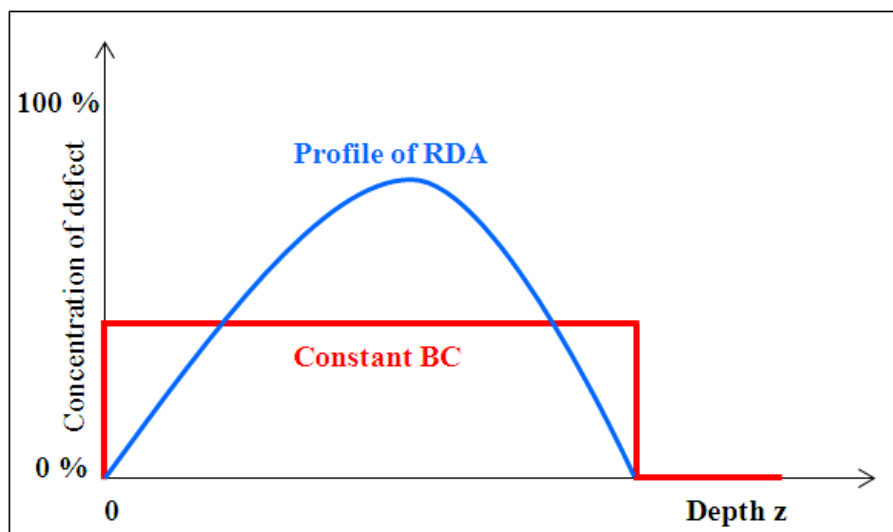


Figure 4: Un modèle simple de deux types de défauts comprenant une distribution de RDA en profondeur et une fraction constante de BC

Dans le cadre de cette étude, un modèle simple à deux types de défauts a été proposé. Des défauts de types déplacements aléatoirement d'atomes (RDA, qui s'agit des défauts ponctuels) et de distorsions des rangées atomiques (BC, qui s'agit des défauts étendus) sont utilisés. Ces deux types de défauts sont choisis car ils permettent en principe de reproduire tout type de défaut complexe. En effet la présence d'un défaut quelconque conduit à la diffusion du faisceau d'analyse de manière directe (comme la présence d'un blocage au milieu des rangées atomiques) et/ou indirecte (comme dans le cas où les rangées atomiques sont distordues). Le blocage conduit à la rétrodiffusion du faisceau incident tandis que la distorsion des rangées atomiques conduit à la diffusion à petit angle du faisceau incident. Pour simplifier, ces deux types de défauts sont supposés être créés dans la même profondeur. Une distribution a priori quelconque de RDA en profondeur est utilisée, tandis que la fraction de BC est prise comme constante. En fait, l'analyse montre que le résultat ne dépend pas de la forme exacte de la distribution du BC. Il dépend de l'intégrale de l'ensemble de BC sur la couche endommagée entière. Une fraction constante de BC est alors appliquée pour faciliter la comparaison (Figure 4).

## 4 – Résultats

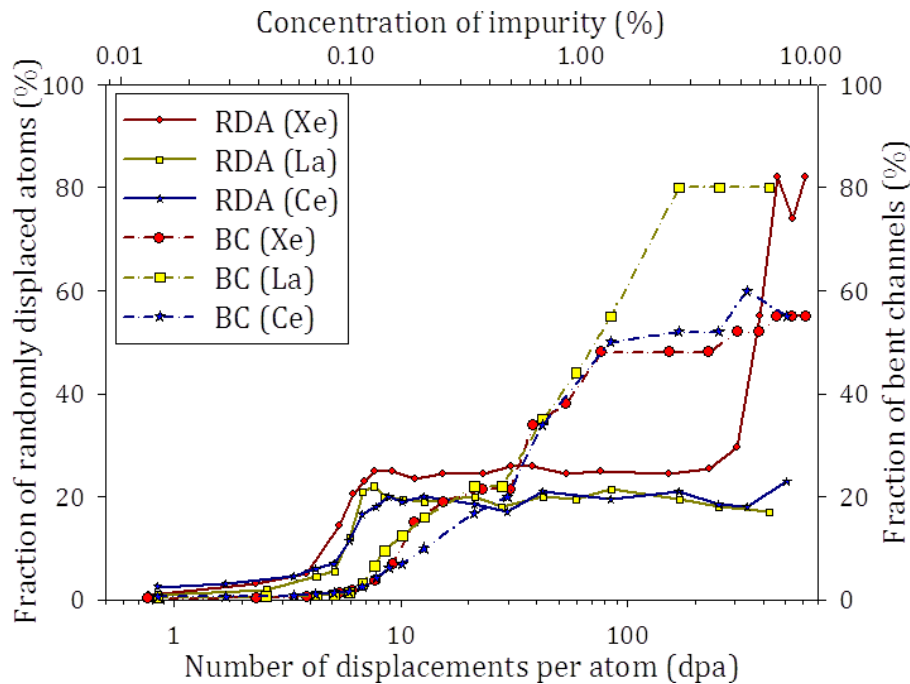


Figure 5: Cinétiques d'endommagement des monocristaux de dioxyde d'uranium irradiés avec des ions de basse énergie.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse (Figure 5) peuvent être résumés comme suit :

(i) A faible fluence d'irradiation correspondant à un nombre de *dpa* (nombre de déplacements par atome) inférieurs à 4, une faible concentration de RDA et de BC sont créés. Ces deux types de défauts se distribuent jusqu'à une profondeur qui est très comparable à la distribution des ions implantés. Ces deux types de défauts sont dus aux collisions balistiques attendu que la concentration d'ions incorporés est très faible ( $< 0.07$  % atomique), et possède de ce fait un effet négligeable par rapport au processus de formation de défauts *via* collision balistique dans le cristal. Il est vraisemblable que l'irradiation à basse fluence crée principalement des défauts ponctuels ou plus précisément des paire de Frenkel (l'ensemble de lacune et interstitiel) conduisant à la déstabilisation de la structure cristalline. La présence de RDA en position interstitielle associée avec la présence de lacunes modifie la position habituelle des atomes dans une rangée atomique. Cette modification est finalement observée sous la forme de BC.

(ii) L'irradiation conduit dans une seconde étape à une forte augmentation de RDA observé entre 4 et 7 *dpa*. Cette étape se produit à nombre de *dpa* identique pour les trois conditions d'irradiation. En fait, les défauts créés à très faible *dpa* (inférieur à 4 *dpa*) se présentent généralement sous forme de défauts ponctuels. La création des défauts ponctuels induit une déformation élastique de la structure. L'accumulation de ce type de défauts déclenche une transition de défauts ponctuels vers la formation de défauts étendus (plus précisément les agrégats de défauts

ponctuels). Une forte augmentation de RDA est finalement observée et la concentration de BC reste faible. Il est important de noter que cette étape correspond à une très faible concentration d'ions implanté de moins de 0.1 % atomique. Elle est clairement due au processus de création de défauts via l'interaction élastique et est indépendante de la nature des ions incorporés.

(iii) Après cette forte augmentation de RDA (qui est observée entre 4 et 7 *dpa*) la création de RDA sature. Cette saturation est observée dans tous les cristaux irradiés entre 7 et 100 *dpa*. Sur cette gamme d'irradiation, une augmentation régulière de la fraction de BC est observée. L'évolution de BC sur cette gamme d'irradiation est très similaire pour les trois cristaux et est donc indépendante de la nature des ions. Elle révèle une modification très importante de la structure suite à l'irradiation. Toutefois, ce phénomène reste totalement invisible en ne considérant que la seule contribution RDA puisque celle dernière reste inchangée. Plus précisément, la création de la RDA atteint un palier et donc aucune autre évolution structurale n'est observée. A l'inverse, l'augmentation de BC avec l'augmentation de fluence d'irradiation est clairement vue. L'augmentation de la fluence d'irradiation ne conduit pas à une fraction plus élevée de défauts ponctuels (ou d'agrégats de défauts ponctuels) mais à une fraction plus élevée de défauts étendus. Ce phénomène révèle donc une très importante évolution structurale du dioxyde d'uranium irradié, explorée et découverte pour la première fois dans ce travail.

Dans cette gamme d'irradiation, le plateau à saturation de RDA présente une valeur supérieure pour irradiation avec des ions Xe, en comparaison des valeurs obtenues avec les ions La et Ce solubles qui présentent les mêmes valeurs à saturation. Une différence de 5 % de fraction de RDA est mesurée. Cette différence est significative sachant que l'utilisation de technique de RBS/C est très sensible, même à une faible variation de fraction de RDA. Elle illustre ainsi un effet très différent entre l'irradiation avec une espèce insoluble dans le solide et l'irradiation avec des espèces soluble. Cette différence peut être expliquée en considérant la taille des espèces implantées dans les cristaux. Le rayon atomique des atomes de Xe (qui est une espèce insoluble dans l' $\text{UO}_2$ ) est beaucoup plus élevée que le rayon atomique des atomes de La et de Ce, qui sont eux totalement soluble dans l' $\text{UO}_2$ . Le Xe ne fait aucun composé chimique avec l' $\text{UO}_2$ , tandis que La et Ce forment des solutions solides dans une très large gamme de concentration avec  $\text{UO}_2$ , avec un état de charge de 3+ pour La et de 3+ ou 4+ pour Ce. Cependant, en raison de la compensation de charge, les cations Ce sont probablement à l'état de charge +3 dans l' $\text{UO}_2$ . Le rayon atomique de Xe est  $R_{\text{Xe}} = 218$  pm alors que le rayon atomique des atomes de La et Ce à l'état de charge 3+ sont, respectivement,  $R_{\text{La}} = 117$  pm et  $R_{\text{Ce}} = 115$  pm. Comparativement le rayon atomique de l'atome de U à l'état de charge 4+ dans le cristal est  $R_{\text{U}} = 97$  pm. Le rayon atomique de Xe est deux fois plus grand que celui de l'uranium, alors que ceux des ions La ou de Ce sont comparable à celui de U. Il est clair que Xe crée un champ de contrainte plus élevé, ce qui fait que le Xe déplace beaucoup plus fortement tous les atomes qui l'entourent que le La ou le Ce. En conséquence, une fraction de RDA créé est plus élevée dans le cristal irradié avec le Xe.

(iv) Lorsque les cristaux sont irradiés à très forte fluence (au-delà de 100 dpa, correspondant à une concentration d'ions implantés supérieure à 1 % atomique), l'effet de l'impureté incorporée se révèle. Dans cette gamme de fluence, l'irradiation avec le Xe conduit à l'augmentation spectaculaire de la RDA notamment quand la concentration de Xe incorporé dépasse 5 % atomique. C'est apparemment à partir de cette concentration que l'incorporation de Xe conduit à la formation des bulles de Xe. L'impact de ce phénomène devient si fort qu'elle conduit à la fragmentation de structure cristalline de  $UO_2$ . En revanche, la fraction de RDA reste constante dans des cristaux implanté par les ions La et Ce. Même lorsque l'incorporation de La et de Ce atteint une fraction d'ion incorporée supérieure à 5 % atomique, le nombre de défauts de type RDA ne change pas. Il est clair que les espèces solubles La et Ce ne forment pas de précipités dans les cristaux de  $UO_2$ . Ils forment des solutions solides avec l' $UO_2$  et évitent la fragmentation de la structure monocristalline.

Dans cette gamme de fluence, la création de la BC sature. Ce phénomène est observé pour les trois types d'irradiation. Dans ces cristaux très fortement endommagés, l'évolution structurale vue par la création de BC semble être saturée. Il est également possible que la fraction des défauts créés atteint une concentration si élevée que leur variation influence peu la diffusion aux petits angles des ions canalisés. En conséquence, la fraction de la BC, qui reflète essentiellement la rétrodiffusion indirecte des ions canalisés, reste constante. La différence de concentration de BC créé par l'irradiation avec des ions La par rapport à celle créée par l'irradiation avec des ions Ce et Xe n'induit pas une modification plus importante de la structure. Cette différence est en fait due à la valeur de l'amplitude des vibrations thermiques utilisée pour la simulation Monte Carlo. Le cristal irradié avec La possède une meilleure qualité cristalline par rapport aux cristaux irradiés avec Ce et Xe. Une analyse conduite avec les mêmes valeurs de vibrations thermiques pour les trois conditions d'irradiation considérées montre que la création de BC sature au même niveau pour les trois cristaux.

## **5 – Conclusions et perspectives**

### **A – Conclusions**

Pour résumer, l'irradiation a été effectuée avec des ions de basse énergie. Les monocristaux de dioxyde d'uranium sont utilisés afin d'étudier le mécanisme de création des défauts par le processus de ralentissement nucléaire des fragments de fissions en fin de parcours dans le combustible (contribution balistique). Un ion insoluble et deux ions solubles ont été choisis pour comprendre les effets chimiques de l'incorporation des éléments à forte concentration dans les cristaux de  $UO_2$ . Les cristaux irradiés sont principalement caractérisés par la technique de Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford en géométrie de Canalisation (RBS/C). Les données enregistrées ont été analysées par une méthode sophistiquée. Cette méthode est basée sur l'application d'un code de calcul de type Monte Carlo et utilise un modèle à deux types de défauts, à savoir, les déplacements aléatoirement d'atomes (RDA) et les distorsions des rangés atomiques (BC). Cette méthode a été appliquée avec



succès à l'analyse d'un grand nombre de données expérimentales. Les résultats obtenus lors de cette étude sont remarquables.

L'irradiation conduit à l'augmentation rapide de fraction de RDA à basse concentration d'ions incorporés. Cette étape est totalement indépendante de la nature des ions utilisés. Une deuxième augmentation spectaculaire est induite uniquement dans le cristal irradié avec une espèce insoluble à très haute concentration, à savoir lorsque cette concentration est supérieure à 5 % atomique. Notons qu'avec un élément insoluble introduit à forte concentration, il se forme des bulles dans le cristal, ce qui conduit à la fragmentation du cristal irradié. En revanche, les espèces solubles ne forment aucun précipité dans les cristaux irradiés. Ils forment une solution solide avec l' $\text{UO}_2$  et leur incorporation ne conduit pas à l'augmentation spectaculaire de RDA comme celle observée dans le cristal irradié avec une espèce insoluble.

L'analyse des données par la simulation Monte Carlo dans la cadre de cette étude nous permet, pour la première fois, d'obtenir l'évolution structurale des cristaux irradiés. L'évolution structurale observée entre 7 et 100 dpa est induite par l'augmentation importante de la fraction de BC (liée à l'augmentation de la fluence d'irradiation) et ce quelques soient la nature des ions implantés. Cela n'est pas observé pour saturation de l'évolution de défaut de type RDA. Cette évolution est découverte pour la première fois dans ce travail de thèse.

## **B – Perspectives**

L'analyse des données par la méthode de type Monte Carlo peut encore être amélioré de manières expérimentalement et théoriquement.

Du point de vue expérimental, une expérience de canalisation en utilisant un faisceau d'analyse à une énergie différente peut être réalisée afin de tester la dépendance en énergie des spectres enregistrés selon l'axe sélectionné. Dans une telle expérience, la rétrodiffusion du faisceau d'analyse sur différents types de défauts sera un paramètre décisif pour déterminer la nature des défauts. Ainsi, les balayages angulaires effectués aux fluences sélectionnées avec un faisceau d'analyse à une énergie différente donneront une conclusion définitive sur la nature exacte des défauts produits par l'irradiation. En fait, les sections efficaces des défauts présentent un comportement très différent suivant la nature exacte des défauts. Par exemple, la section efficace de décanalisation pour les défauts ponctuels diminue avec l'énergie du faisceau d'analyse, tandis que les régions sous contraintes conduisent à une augmentation de la section efficace. Dans le passé, les expériences ont été réalisées pour des systèmes de défauts simples (un seul type de défaut) mais l'application aux systèmes plus complexes nécessite du temps de faisceau et une analyse complète par la simulation Monte Carlo. Cette expérience pourrait donc être un paramètre clef pour mieux analyser les données enregistrées avec la technique de Canalisation.

Du point de vue théorique, l'analyse des données de canalisation par la simulation Monte Carlo peut être améliorée en utilisant un modèle de défauts plus complexe. Par exemple, un modèle comprenant la polygonisation avec le RDA et le BC mérite d'être testé. Dans ce cas, un modèle plus réaliste de défauts pourrait permettre une meilleure description de données de canalisation, donc une meilleure interprétation de résultats. De plus, une structure cristalline plus réaliste, à savoir, une structure défectueuse dans laquelle une véritable dislocation peut être incorporée est à tester. Cette possibilité permet de tenir compte à la fois de la présence du bord la dislocation et la distorsion des arrangés atomiques aux alentours. Dans une autre possibilité, une structure plus complexe qui tient en compte l'incorporation d'impuretés sous la forme de précipités ou de bulles serait à tester, en particulièrement pour les cristaux implantés à forte concentration d'impuretés.

Dans une situation réelle, le combustible nucléaire est bombardé par des fragments de fission à haute température. Par conséquent, le comportement du combustible est différent, dû à une forte mobilité des défauts et des ions implantés. Deux caractéristiques principales peuvent être prédites à haute température concernant : (i) la forte mobilité des atomes qui anéantit les paires de Frenkel au cours d'une cascade de collisions et, éventuellement, réduit largement la création de défauts ; et (ii) la forte mobilité des ions implantés (en particulier d'une espèce insoluble) qui est censée mener à la formation de précipités ou de bulles à partir d'une fluence inférieure à celle observée dans cette étude. Cette question constitue un sujet de recherche très intéressant. Un exemple est l'étude du comportement de monocristaux de  $UO_2$  irradiés à haute température (par exemple à  $500^\circ C$ ) où la formation de l'effet RIM est observée à la périphérie du combustible. Cette étude serait particulièrement intéressante dans le cadre d'une expérience *in situ* où le cristal peut alternativement être irradié et caractérisé par la technique d'analyse de Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford en mode Canalisation à haute température. Le couplage de deux faisceaux d'irradiation et de caractérisation à JANNuS (*Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation d'Orsay*) sera mis en place pour réaliser une telle étude.