



HAL
open science

Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique

Lola Sarrasin

► **To cite this version:**

Lola Sarrasin. Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1284 . tel-01743739

HAL Id: tel-01743739

<https://theses.hal.science/tel-01743739v1>

Submitted on 26 Mar 2018

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

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



N°d'ordre NNT : 2017LYSE1284

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 52 - PHAST

Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physico-chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 18/12/2017, par :

Lola Sarrasin

Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique

Devant le jury composé de :

DESGRANGES Lionel, Ingénieur de recherche CEA
PERES Véronique, Ingénieure de recherche AREVA
DAVESNE Dany, Professeur des universités
GAILLARD Clotilde, Chargée de recherche
SIMON Patrick, Directeur de recherche CNRS
WISS Thierry, Ingénieur chercheur
MONCOFFRE Nathalie, Directrice de recherche CNRS
DUBOURG, Roland, Ingénieur chercheur
DUCHER, Roland, Ingénieur chercheur

Rapporteur
Rapporteuse
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Directrice de thèse
Invité
Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Mes premiers remerciements sont tout naturellement adressés à ceux que j'ai côtoyé au quotidien, qui m'ont encadré, aidé et fait grandir scientifiquement et humainement (faute de physiquement...). Merci en premier lieu à Nathalie Moncoffre, ma directrice de thèse et chef du groupe ACE, qui a toujours su se rendre disponible, a été attentive et compréhensive. Merci de m'avoir guidé et donné confiance en moi durant ces trois années. Merci à Clotilde Gaillard et Yves Pipon, qui m'ont accompagné tout au long de ma thèse (littéralement !). Merci pour toutes nos discussions scientifiques et pas si scientifiques que ça, à l'institut, dans le train, à l'hôtel, au resto, ... bref un peu partout où ma thèse m'a amené. Je n'aurais pu rêver meilleurs encadrants. Merci également à Nicolas Bérerd qui a su, lors de ce premier entretien, voir en moi le « mauvais fond » et sans qui je n'aurais donc pas fait ma thèse dans le groupe. Merci à vous tous pour votre soutien, d'avoir toujours été compréhensifs et patients (particulièrement avant le café du matin) et de m'avoir laissé établir campement au bout du couloir !

Je tiens aussi à remercier Nelly Toulhoat pour toutes nos discussions zoologiques et entomologistes, cinéphiles, décoration..., bonne retraite à toi ! Merci également à Stéphane Gavarini et Nathalie Millard-Pinard pour votre gentillesse.

Moins présents (distance oblige !) mais non moins impliqués, je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants de l'IRSN, Roland Dubourg et Roland Ducher (Roland²) sans qui cette thèse ne se serait pas faite. Merci de m'avoir appris les rouages des calculs, de votre accueil chaleureux durant mes séjours cadarachiens et de votre humour toujours au rendez-vous.

Merci également à Joëlle Fleurot, puis Christian Mun chefs du SAG pour votre accueil, votre amabilité, et l'intérêt que vous avez pu porter à mon travail, malgré mon éloignement !

J'exprime ma sincère reconnaissance à l'ensemble des membres de mon jury : à Dany Davesne pour sa présidence et nos sympathiques échanges au détour d'un couloir, à Lionel Desgranges et Véronique Peres d'avoir rapporté ma thèse et d'avoir partagé un peu de votre savoir UO₂ avec moi, pour vos remarques et conseils concernant les expériences UO₂, à Thierry Wiss venu de si loin pour m'écouter (merci particulièrement pour ces jolis smileys dans mon manuscrit) mais également à Patrick Simon d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

Côté IPNL, je tiens particulièrement à remercier les personnes qui m'ont aidé à la mise en œuvre de mes expériences. Merci à Jean-Pierre Lopez d'avoir organisé mes si nombreux transports d'échantillons et d'avoir toujours été compréhensif et arrangeant. Merci au service Faisceaux d'Ions et particulièrement à Clément Bernard et Jean-Michel Solbes pour votre aide auprès de l'accélérateur, à Anthony Duranti pour les multiples implantations réalisées et à Raphaël Fillol pour ta précieuse aide dans la salle des fours, et sans qui il n'y aurait pas eu de montage d'oxydation. Je me dois aussi de remercier le service Informatique, et spécialement Clément Chauvet (mon parrain !), pour ta constante réactivité, sympathie et je m'excuse pour ces softs si capricieux et mes réguliers problèmes d'ordinateur... Merci également à Martin Mommey pour ton aide avec VESTA. Merci enfin à Sylvie Flores, Sandra Goncalves, Maryté Costa, Linda Gasmi, Florence Jacmart, ... pour votre aide et votre efficacité dans toutes mes démarches administratives !

Merci encore à Véronique Peres d'avoir gentiment accepté de rapporter ma thèse, et également pour ses bons conseils concernant la fabrication et l'oxydation des pastilles UO_2 . Merci également à Laetitia Vieille pour mes premières manipulations d'oxydation sur ATG et par DRX à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et pour les analyses associées.

Le SIMS ayant été au cœur de mon travail, je tiens à remercier tout d'abord Denis Mangin de l'Institut Jean Lamour de Nancy pour sa gentillesse et sa disponibilité et Louis Raimbault pour son initiation à la technique.

Je souhaite remercier Patrick Simon pour les expériences Raman menées au CEMHTI d'Orléans, ton sympathique accueil et, bien que tu sois si occupé, le temps que tu as pris pour discuter avec moi de mes résultats à de nombreuses reprises. Merci encore d'avoir accepté d'être membre de mon jury mais aussi d'avoir gentiment accepté de jouer les taxis tous ces matins que j'ai passé à Orléans. J'en profite pour remercier Mohamed-Ramzi Ammar et Aurélien Canizarès pour votre accueil lors de mes séjours.

Ma thèse m'ayant amené à réaliser des irradiations sur diverses plateformes, merci aux personnes qui ont permis ces expériences : les services accélérateurs du TANDEM de l'IPN d'Orsay et d'EMIR à JANNuS Saclay, et plus particulièrement Gaëlle Gutierrez pour toutes nos discussions m'ayant permis de mieux appréhender mes manipulations Raman et les effets d'irradiation dans UO_2 .

Merci également aux personnes travaillant sur les lignes de faisceau ROBL de l'ESRF et MARS de SOLEIL pour leur aide précieuse lors des expériences SAX.

Merci à Ruben Vera d'avoir été disponible et plus qu'arrangeant pour les expériences DRX.

Un grand merci à Philippe Sainsot pour l'interférométrie optique et d'avoir toujours été partant pour une partie de puzzle UO_2 (option cratère), jeu nécessitant observation, patience et dextérité.

Remerciement spécial à Laurent Duffours pour sa jovialité contagieuse et le polissage au top des pastilles !

Je me dois de remercier les trois doctorants avec qui j'ai cohabité au sein du groupe ACE pendant plus de deux ans Joffrey Baillet, Nicolas Galy, et Guillaume Victor, bien qu'ils aient lâchement décidé de soutenir un an avant moi (vous auriez pu faire un effort quand même...). Vous m'avez tous beaucoup manqué pendant cette dernière année de thèse... Entre nos discussions, les ciné, jeux, soirées mais aussi vos coups de main réguliers vous avez plus que contribué à faire de cette thèse ce qu'elle a été et je tiens sincèrement à vous en remercier. Je ne peux vous souhaiter que le meilleur pour la suite et j'espère avoir de vos nouvelles pour un moment encore !

Je souhaite bien du courage à Clémentine Panetier qui prend la relève UO_2 , à Luis Escobar Sawa et Philippe Martinet pour la suite de vos thèses. Il reste beaucoup à faire mais ça va aller plus vite que vous ne le pensez !

Merci à mes trois stagiaires, Eugene Arthur-Baidoo, Sylvain Robert et Alexandre Thyvollet pour le travail que vous avez effectué et qui a contribué à mon manuscrit. Particulièrement Alexandre je te dois beaucoup pour les calculs et je suis heureuse de voir que cela t'as donné envie de persévérer. Bonne continuation !

Merci à Romain Graziani pour nos sessions mots croisés-café, de m'avoir initié au frisbee (va chercher !), pour nos nombreuses soirées et discussions. Merci également à Nicolas Baillet d'Etivaux toujours partant pour une sortie après le boulot. Bon courage pour la fin de vos thèses même si je ne me fais pas trop de soucis pour vous ! Merci aussi à David Ducimetière pour nos nombreuses

pauses (qui remontent jusqu'à ma période de stage !) et d'avoir toujours continué à prendre des nouvelles. Merci plus généralement à tous ceux que j'ai pu fréquenter à l'institut ou à l'IRSN pour votre obligeance et votre intérêt. Merci ainsi à tous ceux qui sont venus assister à ma soutenance, bien plus nombreux que je ne l'aurais cru !

Enfin, un grand merci à mes proches, famille ou amis, pour votre soutien et votre compréhension durant ces trois années. Merci particulièrement à toi Etienne qui m'a soutenu et supporté tout au long de ma thèse et qui a été là quand la fatigue et le stress ont eu raison de moi.

Résumé

Afin d'améliorer les modèles prédictifs permettant l'évaluation des rejets de produits radioactifs lors d'un accident du cœur d'un réacteur à eau sous pression (REP), il est nécessaire d'évaluer le relâchement des produits de fission (PF) hors du combustible nucléaire. Le PF étudié ici est le molybdène, abondamment produit lors de la fission (6% des fissions de l' ^{235}U), qui est un élément clé de la chimie du combustible. Son comportement est fortement lié à l'évolution du potentiel oxygène dans la matrice combustible. De plus, en situation accidentelle, le molybdène peut former de nouveaux composés avec d'autres PF modifiant ainsi leur comportement.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement du molybdène dans UO_2 et UO_{2+x} sous l'effet de hautes températures et/ou d'irradiations dans différents domaines d'énergie afin de découpler les types d'endommagement (balistique ou électronique). La première étape a consisté à élaborer des échantillons d' UO_{2+x} par deux méthodes d'oxydation, sous flux gazeux ou en atmosphère humide. Ensuite, le molybdène a été introduit dans des échantillons d' UO_2 (oxydé ou non) par implantation ionique. Les échantillons ont subi des recuits à haute température couplés ou non à des irradiations. Les profils de concentration du Mo implanté ont été suivis par SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) avant et après traitement des échantillons. Les résultats montrent que le molybdène est peu, voire pas, mobile dans UO_2 et UO_{2+x} sous effet thermique. Cela est mis en regard avec les résultats de calculs *ab initio* montrant que cet élément se stabilise dans la structure UO_2 au sein d'octaèdres d'atomes d'oxygène. L'effet combiné de l'irradiation et de la température induit une mobilité du Mo, avec un fort impact des excitations électroniques. Les analyses Raman et DRX montrent que la migration du Mo est directement liée à la restructuration du matériau, l'effet étant amplifié dans l' UO_2 sur-stœchiométrique.

Abstract

The fission products (FP) migration in oxide nuclear fuels are of primary importance in order to control the performance of nuclear power plants and their safety during operation. Molybdenum is one the most abundant fission products and has a very complex chemistry. Indeed, its chemical form depends strongly on the atmosphere conditions and the fuel stoichiometry.

The aim of this work is to study the migration of molybdenum in uranium dioxide stoichiometric and hyper-stoichiometric at high temperature and under irradiation under several energy conditions in order to vary the damage regimes (ballistic or electronic). The first step was to prepare UO_{2+x} samples by two oxidation methods, with a dry gas or under wet conditions. Then Mo was introduced in polycrystalline UO_2 and UO_{2+x} pellets by ion implantation at a maximum concentration of 0.8 at%. Irradiation conditions were chosen in order to understand, from a fundamental point of view, the effect of ballistic or electronic effects. The thermal Mo behaviour was also investigated by high temperature annealing (1600°C). The Mo concentration profiles before and after treatments were measured by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry).

We show that the sole effect of temperature is not efficient to involve a Mo migration in UO_2 and UO_{2+x} . This result is in agreement with *ab initio* calculation results showing that Mo is well integrated in the uranium dioxide structure where its position is stabilized by the surrounding oxygen atoms. The combined effect of irradiation and temperature leads to the migration of Mo, especially in high electronic stopping regime. This can be related to the thermal spike mechanism. Raman spectroscopy and DRX were used to probe the defect creation or annealing in the material microstructure, showing that the Mo mobility can be related to the matrix restructuration.

Table des abréviations

APRP	Accident de Perte de Réfrigérant Primaire
ATG	Analyse par ThermoGravimétrie
BU	Taux de combustion
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density Of State
DRX	Diffraction des Rayons X
E_d	Energie seuil de déplacement d'un atome de son site cristallin
E_f	Energie de formation d'un défaut
E_F	Energie de Fermi
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
Mo	Molybdène
MOX	Mixed OXides
NEB	Nudge Elastic Band
PAW	Projected Augmented Wave
PF_X	Paire de Frenkel de l'élément X
P_{O_2}	Pression partielle oxygène
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RSF	Relative Sensitive Factor
RT	Température ambiante
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SRIM	Stopping Range of Ions in Matter
TQI	Tel qu'implanté
u	Unité de masse atomique
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Contexte et état de l'art	3
1. Le réacteur nucléaire	3
1.1. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP).....	3
1.2. Evolution du combustible au cours du fonctionnement du réacteur.....	5
1.3. Les produits de fission.....	7
1.3.1. Création et distribution.....	7
1.3.2. Chimie des produits de fission	7
1.4. Accident de réacteur	9
1.4.1. Phénoménologie d'un accident grave de réacteur.....	9
1.4.2. Description des recherches stratégiques menées sur les accidents de réacteur nucléaire.....	10
2. Quelques caractéristiques du dioxyde d'uranium	11
2.1. Structure cristallographique du dioxyde d'uranium stœchiométrique	11
2.2. Propriétés électroniques et magnétiques	12
2.3. Propriétés vibrationnelles.....	14
2.4. Défauts de structure.....	14
2.4.1. Description des défauts	14
2.4.1.1. Les défauts ponctuels	14
2.4.1.2. Les défauts étendus.....	15
2.4.2. Formation des défauts en réacteur	16
2.4.2.1. Ralentissement d'un ion dans la matière	16
2.4.2.2. L'endommagement par interactions électroniques	17
2.4.2.3. L'endommagement par interactions nucléaires	18
2.4.2.4. Energies de formation des défauts ponctuels.....	18
2.4.3. Migration des défauts	20
2.4.3.1. Recombinaison des défauts.....	20
2.4.3.2. Autodiffusion des atomes	21
3. Oxydation du combustible UO_2	22
3.1. Cristallographie du dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique.....	22
3.2. Mécanismes d'oxydation du combustible UO_2	25
4. Cas particulier du comportement du molybdène dans le combustible UO_2	27

4.1. Comportement du Mo dans le combustible en fonctionnement normal.....	28
4.2. Le molybdène en conditions accidentelles.....	29
Positionnement de l'étude	31
Chapitre 2 : Méthodologie.....	33
1. Démarche expérimentale	33
2. Préparation des échantillons d'UO ₂	34
2.1. Protocoles de fabrication.....	34
2.2. Polissage	35
2.3. Recuits.....	36
2.3.1. Recuit de dégazage.....	36
2.3.2. Recuit de guérison des défauts de polissage.....	36
2.4. Implantation ionique en molybdène	36
2.4.1. Conditions d'implantation	37
2.4.2. Configuration des échantillons implantés sur le porte-échantillon	38
2.5. Caractérisation de l'état de surface des échantillons par MEB.....	40
3. Traitements des échantillons implantés.....	42
3.1. Traitements thermiques	42
3.2. Irradiations	42
3.2.1. Tandem de l'IPN d'Orsay	42
3.2.2. JANNuS Saclay.....	43
3.2.3. Conditions d'irradiation	44
4. Caractérisations des échantillons	47
4.1. Profilométrie du molybdène par SIMS.....	47
4.1.1. Principe	47
4.1.2. Conditions d'analyse SIMS	48
4.1.3. Utilisation d'un porte-échantillon rotatif.....	49
4.1.4. Traitement des données.....	50
4.1.4.1. Normalisation de l'intensité.....	51
4.1.4.2. Calcul de la vitesse d'abrasion.....	51
4.1.4.3. Calcul du Relative Sensitive Factor (RSF).....	52
4.1.4.4. Quantification du molybdène	53
4.1.5. Apport du porte-échantillon rotatif.....	54
4.2. Microspectroscopie Raman.....	55
4.2.1. Principe	55

4.2.2.	Conditions d'analyse et traitement de données	56
4.3.	Caractérisations par diffraction des rayons X.....	57
4.4.	XAS	59
5.	Modélisation des défauts ponctuels par calculs <i>ab initio</i>	60
5.1.	Paramètres des calculs.....	60
5.2.	Calculs de quelques propriétés du dioxyde d'uranium parfait.....	62
5.3.	Calculs des énergies de formation des défauts ponctuels	65
5.3.1.	Approche classique.....	65
5.3.2.	Méthode de Kröger-Vink	68
5.3.3.	Calcul de l'énergie d'incorporation et de solution	69
5.3.4.	Diffusion - calcul de l'énergie d'activation	70
Chapitre 3 : Etude du comportement thermique du molybdène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique.....		71
1.	Préparation du dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique.....	71
1.1.	Dans la littérature.....	71
1.2.	Protocoles utilisés.....	72
1.2.1.	Oxydation par ATG de pastilles d'UO ₂	72
1.2.2.	Montage expérimental pour l'oxydation contrôlée des échantillons sous vapeur d'eau.....	73
1.3.	Caractérisations des échantillons oxydés.....	75
1.3.1.	Echantillons oxydés sous gaz.....	75
1.3.1.1.	Analyses DRX	75
1.3.1.2.	Analyses EXAFS.....	77
1.3.1.3.	Analyses Raman	79
1.3.2.	Echantillons oxydés sous vapeur d'eau.....	81
1.3.2.1.	Influence de la température.....	81
1.3.2.2.	Influence de la trempe	81
1.3.2.3.	Traçage de l'oxydation par l'oxygène 18	84
1.3.2.4.	Etude par spectroscopie Raman.....	86
2.	Etude de la migration thermique du molybdène.....	91
2.1.	Traitements thermiques.....	91
2.2.	Etude de l'évolution des profils de concentration par SIMS.....	91
2.2.1.	Profils de concentration du molybdène.....	91
2.2.2.	Exploitation des résultats.....	93

3.	Etude de l'évolution microstructurale des échantillons recuits	94
3.1.1.	Echantillons tels qu'implantés	95
3.1.2.	Echantillons recuits.....	97
3.1.3.	Diffraction des rayons X.....	99
4.	Etude des mécanismes d'incorporation du Mo dans UO_2 par calculs DFT.....	101
4.1.	Etude dans UO_2	101
4.2.	Etude dans UO_{2+x}	107
4.3.	Migration du molybdène.....	110
5.	Discussion.....	112
5.1.	Oxydation des échantillons	112
5.2.	Comportement thermique du molybdène dans UO_2	113
5.3.	Comportement thermique du molybdène dans UO_{2+x}	114
Chapitre 4 : Etude du comportement sous irradiation du molybdène dans UO_2, et de l'évolution structurale de UO_2 et UO_{2+x}.....		117
1.	Conditions d'irradiation.....	117
2.	Etude des profils de concentration du Mo dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique par SIMS	119
2.1.	Irradiations en régime électronique	119
2.2.	Irradiations en régime balistique ($v < 50 \text{ keV.u}^{-1}$).....	121
2.2.1.	Irradiations en régime mixte ($0,5 \text{ keV.u}^{-1} < v < 1 \text{ MeV.u}^{-1}$).....	123
3.	Etude de l'évolution microstructurale de UO_2 et UO_{2+x} en fonction des conditions d'irradiation	125
3.1.	Suivi de l'évolution structurale de UO_2 sous irradiation.....	125
3.1.1.	Observation de la surface par microscopie	125
3.1.2.	Spectroscopie Raman.....	127
3.1.2.1.	Etude de surface.....	127
3.1.2.2.	Etude de l'endommagement en profondeur d'échantillons UO_2 irradiés aux ions iode.....	129
3.1.2.3.	Bilan des résultats Raman dans UO_2	133
3.1.3.	Diffraction de rayons X	135
3.2.	Effet de l'irradiation sur la microstructure d' UO_{2+x}	138
3.2.1.	Spectroscopie Raman.....	138
3.2.2.	Diffraction des rayons X.....	141
4.	Discussion générale.....	145
Conclusion et perspectives		151

Liste des Figures	153
Liste des tableaux	159
Bibliographie.....	161

Introduction

Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) constituent la filière de réacteur nucléaire la plus répandue dans le monde. Ils équipent l'intégralité du parc nucléaire français en fonctionnement et permettent la production d'environ 75 % d'électricité. Le dioxyde d'uranium est le combustible nucléaire utilisé notamment dans ces centrales nucléaires. L'énergie est produite par la fission des atomes fissiles tels que l' ^{235}U ou le ^{239}Pu après capture d'un neutron. Au cours du fonctionnement du réacteur, la concentration en produits de fission augmente dans le combustible. Ils s'accumulent, forment des inclusions ou des bulles en sursaturation ou restent en solution solide, leur comportement étant lié à leurs propriétés chimiques.

Dans le cas hypothétique d'un accident grave de réacteur, une importante quantité de produits de fission est susceptible d'être relâchée hors du combustible voire dans l'environnement. Ils constituent le principal danger lors d'un accident et il est donc nécessaire de pouvoir évaluer les quantités, spéciations et cinétiques de relâchement de ces produits de fission (PF), qui définissent le terme source. Il est actuellement évalué au moyen de simulations numériques. Afin d'améliorer ces simulations, il est nécessaire de mieux comprendre le comportement des produits de fission dans le combustible en situation accidentelle et notamment ceux qui, de par leur chimie complexe ou encore leur concentration importante dans le combustible sont susceptibles d'impacter les propriétés du combustible.

Parmi ces produits de fission, le molybdène est l'un des éléments les plus abondamment produits. Il est créé par 6 % des fissions de l'uranium 235. Son comportement est très fortement lié à l'évolution du potentiel oxygène dans la matrice combustible. En effet, le potentiel redox du couple Mo/MoO₂ étant très proche de celui de l'UO₂ en fonctionnement nominal, il joue un rôle de tampon d'oxydation du combustible, retardant la formation d'UO_{2+x}. Le molybdène peut également former de nouveaux composés avec d'autres PF, comme le césium ou le baryum, modifiant ainsi leur comportement en réacteur (relâchement, volatilité...).

Les précédentes études portant sur la diffusion du Mo dans l'UO₂ ont été effectuées sur des échantillons de combustible irradiés en réacteur. Le relâchement global du Mo a ainsi été étudié en présence de nombreux autres produits de fission (Cs, Ba...). Toutefois, des données fondamentales sur son comportement seul dans le combustible nucléaire sont toujours nécessaires afin de mieux appréhender les phénomènes à l'origine de sa migration en lien avec l'évolution chimique et structurale de la matrice.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension du comportement thermique et sous irradiation du molybdène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique. Pour cela, nous avons adopté une démarche expérimentale originale qui permet de suivre l'évolution des profils de Mo au sein du matériau en fonction des conditions de température et d'irradiation.

Nous avons dans un premier temps étudié les effets de la température seule à 1600°C qui est caractéristique d'une température accidentelle. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux effets couplés de la température et de l'irradiation. Plusieurs conditions d'irradiation ont été choisies, permettant de simuler l'effet des PF en conditions réacteur, mais aussi de favoriser différents régimes d'endommagement (balistique, électronique ou mixte). L'objectif est d'obtenir

une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement du combustible et de leurs conséquences sur le comportement du molybdène.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse de la littérature sur le comportement du combustible UO_2 en réacteur et du molybdène en conditions normale ou accidentelle de fonctionnement d'un réacteur. Le second chapitre décrit la démarche adoptée pendant la thèse et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et structurales utilisées. Particulièrement, la méthodologie adoptée pour le suivi des profils de concentration du molybdène par spectrométrie de masse d'ions secondaires sera détaillée. Le troisième chapitre expose les résultats obtenus sur la migration thermique du molybdène. En particulier, les résultats expérimentaux sont discutés en regard de ceux obtenus par calculs numériques de type *ab initio*. Ce chapitre décrit également les développements expérimentaux mis en œuvre pour oxyder de manière contrôlée le dioxyde d'uranium afin de former de l' UO_{2+x} . Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats obtenus sur la migration sous irradiation du molybdène dans UO_2 en corrélation avec les évolutions structurales du matériau. Le manuscrit se termine sur une conclusion générale et les perspectives de l'étude.

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

La France est actuellement dotée de 58 Réacteurs nucléaires de type Eau Pressurisée (REP) assurant environ 75 % de sa production électrique. Leurs cœurs sont constitués des assemblages formés des crayons combustibles. Ils contiennent le combustible nucléaire qui se présente sous la forme de pastilles de dioxyde d'uranium UO_2 (UOX) ou de MOX, mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium. De l'eau pressurisée à 155 bars, afin d'être maintenue sous forme liquide, circule entre les crayons et sert à la fois de modérateur neutronique et de fluide caloporteur. Les réacteurs français peuvent être divisés en trois catégories en fonction de la puissance électrique qu'ils génèrent : trente-quatre de 900 MWe, vingt de 1300 MWe et quatre de 1450 MWe. Un réacteur de type EPR (*European Pressurized water Reactor*) dérivé de cette filière, mais dont la technologie permettra une production de 1650 MWe, est actuellement en construction sur le site de Flamanville pour un démarrage prévu fin 2018 / début 2019.

Dans le cas hypothétique d'un accident grave de REP, le combustible s'échauffe et peut être soumis à des conditions atmosphériques oxydantes induisant la formation d'un dioxyde d'uranium sur-stoechiométrique. Ces changements importants de température et d'oxydation de la matrice combustible affectent le comportement des produits de fission dont la diffusion peut notamment s'accélérer significativement. En cas de rupture des barrières de confinement du réacteur (gaine, circuit primaire du réacteur), certains produits de fission peuvent avoir des conséquences radiologiques importantes qu'il est nécessaire de pouvoir évaluer. A ce titre, le produit de fission molybdène joue un rôle important. Il modifie les processus d'oxydation du dioxyde d'uranium et affecte la chimie de produits de fission particulièrement radiotoxiques comme le césium, le ruthénium, le baryum et le strontium. L'étude de son comportement dans le combustible en situation normale et accidentelle est donc un enjeu pour la sûreté des réacteurs.

Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps quelques généralités sur les REP, le combustible nucléaire, les produits de fission et les accidents de réacteur. Puis nous décrirons certaines des propriétés du dioxyde d'uranium ainsi que les mécanismes de création de défauts et d'oxydation du combustible nucléaire. Enfin nous terminerons ce chapitre par une revue bibliographique sur le comportement du molybdène dans le combustible nucléaire.

1. Le réacteur nucléaire

1.1. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

La production d'énergie en réacteur provient de la fission de noyaux lourds dits fissiles, comme l'uranium 235 ou le plutonium 239, après absorption d'un neutron. Le noyau lourd fissile se scinde alors en deux fragments plus légers appelés produits de fission (PF). Cette réaction dégage une énergie de l'ordre de 200 MeV par fission, et émet également des neutrons rapides et des rayonnements gamma. Après ralentissement, les neutrons produits peuvent être de nouveau absorbés, provoquant ainsi de nouvelles fissions qui entretiennent la réaction en chaîne.

Un REP est divisé en trois circuits indépendants qui permettent la production de chaleur (circuit primaire), sa conversion en électricité (circuit secondaire) et le circuit de refroidissement. La réaction de fission a lieu dans le circuit primaire où est situé le cœur du réacteur (Figure 1.1). Il est constitué

des crayons combustibles réunis en assemblages qui abritent le combustible nucléaire, composé de pastilles cylindriques polycristallines faites d'oxyde d'uranium enrichi autour de 4 % en ^{235}U (dit UOX ou UO_2) ou d'oxyde mixtes d'uranium et plutonium (MOX). Les pastilles sont empilées dans les crayons et gainées, dans la majorité des cas, par du Zircaloy-4, un alliage constitué principalement de zirconium mais également d'éléments tels que l'étain (~1,5 %), le chrome (~0,1 %) et le fer (~0,2 %). Les crayons sont conditionnés sous hélium à 35 bars afin d'améliorer les échanges thermiques entre la gaine et le combustible et supporter la pression extérieure appliquée sur les crayons. Un assemblage combustible contient quelques centaines de crayons d'environ 4 m de long réunis en faisceaux par des grilles de maintien. Des barres de contrôle mobiles et neutrophages, en carbure de bore (B_4C) ou en alliage ternaire « AIC » (argent, indium et cadmium), permettent de contrôler la réaction en chaîne et viennent coulisser dans les espaces libres des grilles. Les assemblages sont immergés dans de l'eau qui joue à la fois le rôle de caloporteur, de réfrigérant du cœur et de modérateur neutronique. Les neutrons rapides produits lors de chaque fission sont ralentis par le modérateur afin d'augmenter la section efficace de fission avec l'uranium 235 et donc le rendement de fission. On dit qu'ils sont thermalisés par l'eau, passant d'une énergie initiale d'environ 2 MeV à une énergie de l'ordre de 0,025 eV. La chaleur libérée par les fissions est transférée à l'eau (caloporteur). L'eau atteint ainsi une température d'environ 300°C et est donc pressurisée à 155 bars afin d'être maintenue sous forme liquide. Le cœur est abrité dans une cuve étanche en acier protégée par une enceinte de confinement en béton qui, avec la gaine, constituent les trois barrières de confinement du combustible et des produits de fission.

La conversion de l'énergie thermique en énergie électrique est assurée par le circuit secondaire. La chaleur du caloporteur est transférée, dans les générateurs de vapeur, à un second circuit contenant de l'eau liquide. Sous l'effet de la chaleur, cette eau se vaporise, puis met en mouvement des turbines couplées à un alternateur, qui produisent l'électricité. Le rendement de conversion est d'environ 33 %. L'eau du circuit secondaire est ensuite refroidie et recondensée dans un dernier circuit (dit de refroidissement) grâce à des cheminées aéro-réfrigérantes ou de l'eau froide provenant de rivière ou mer. Elle est ensuite réinjectée au niveau de l'échangeur de chaleur.

Au cours du temps, le combustible fissile s'épuise et, selon le type de gestion, est renouvelé en partie (par tiers ou quarts) tous les 12 à 18 mois pour une durée de vie totale comprise entre 3 à 5 ans en fonction de la puissance du réacteur. On caractérise un cycle d'irradiation par la quantité d'énergie produite (en joule) par jour et par tonne d'uranium, MWj/tU ou GWj/tU, appelé taux de combustion (ou burnup en anglais¹). En France, la limite de ce taux est fixée à 52 GWj/tU en moyenne par assemblage.

¹ Le taux de combustion peut également s'exprimer en %FIMA (% Fissions per Initial Metal Atom), c'est-à-dire en pourcentage d'atomes qui subissent une fission nucléaire. 1 %FIMA équivaut à un taux de combustion d'environ 10 GWj/tU.

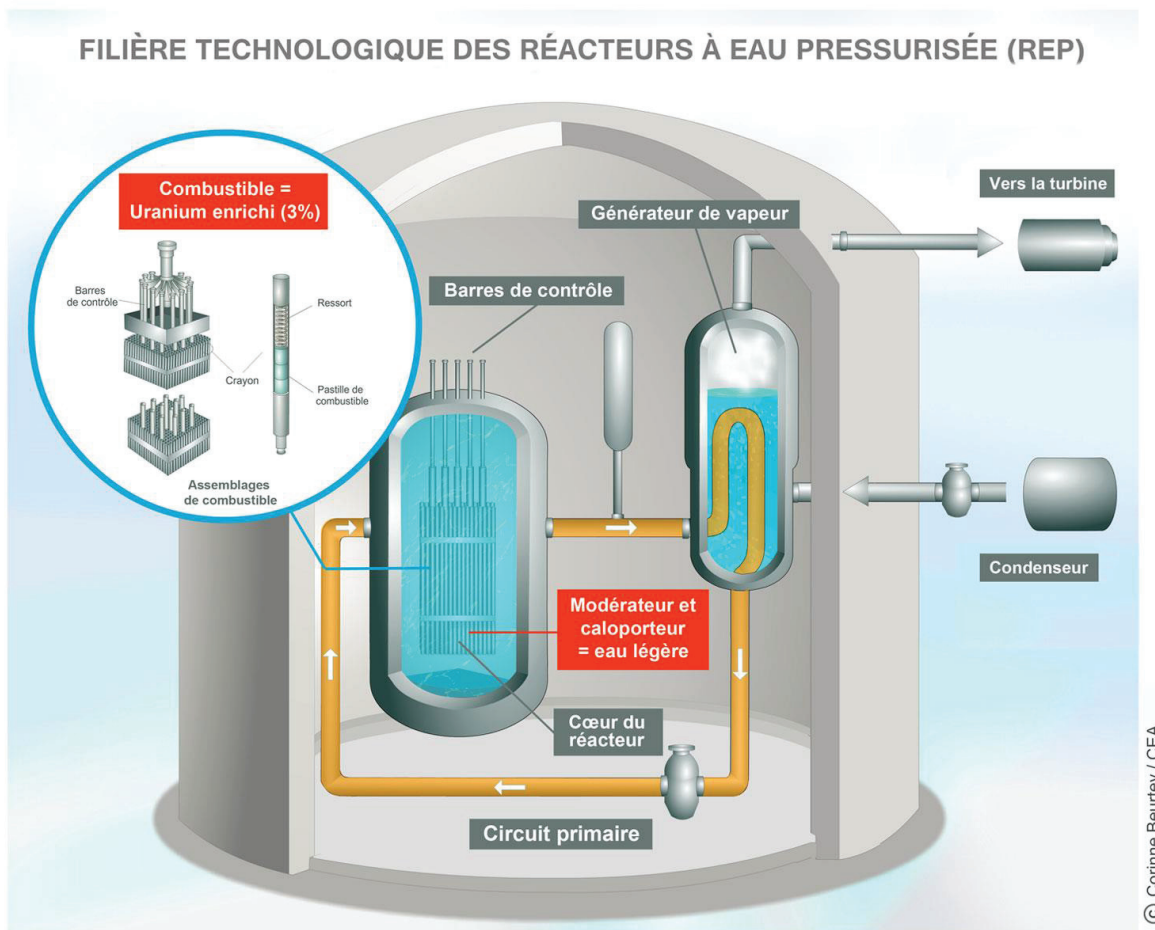


Figure 1.1 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur à eau.

1.2. Evolution du combustible au cours du fonctionnement du réacteur

Le dioxyde d'uranium est réfractaire, sa température de fusion est de 2850 °C, il est inerte chimiquement vis-à-vis de l'eau et stable sous irradiation (Lemaignan, 2004). Il présente en revanche une mauvaise conductivité thermique.

En début de vie du combustible, les pastilles se densifient sous l'effet de l'irradiation : les microporosités issues de la fabrication du combustible (environ 5 %) s'éliminent et induisent une réduction du volume des pastilles. Du fait de sa faible conductivité thermique, le combustible est soumis à d'importants gradients de température au cours du fonctionnement du réacteur résultant de la différence de température entre la gaine refroidie par l'eau sur sa face externe et le cœur de la pastille (voir Figure 1.2). Ce gradient est d'environ 1000-1400 °C.cm⁻¹ (Beauvy *et al.*, 2008) de sorte que la température en fonctionnement normal (puissance linéique moyenne d'environ 180 W.cm⁻¹) est de 1000-1300 °C au centre de la pastille et de 500-600 °C en périphérie. Ce gradient thermique radial crée une force de transport entraînant des phénomènes de diffusion (actinides, oxygène) au sein de la pastille. Il est également à l'origine de contraintes thermiques internes importantes qui conduiront à une dilatation inhomogène des pastilles, à leur déformation en forme de diabolo et à leur fracturation pendant l'irradiation.

A haut taux de combustion ($> 60 \text{ GWj/tU}$) apparaît en périphérie de pastille une zone restructurée, appelée RIM, se caractérisant par une diminution significative de la taille des grains, l'apparition de grosses bulles de gaz de fission (principalement xénon et krypton) ainsi qu'une augmentation de la porosité. Les neutrons rapides émis par la fission sont partiellement ralentis par le modérateur, et réagissent en périphérie de pastille avec l'uranium 238 pour former du plutonium 239 (fissile). Cette production de plutonium en périphérie provoque une augmentation locale du taux de combustion (pouvant être deux à trois fois supérieur à celui du combustible) et de la concentration en produits de fission.

Lors des réactions de fission de l'uranium, les gaz rares (dont le xénon en grande majorité) vont être produits puis relâchés hors du combustible et venir s'accumuler dans l'espace libre entre la gaine et la pastille. La rétention des produits de fission sous forme solide ou gazeuse dans le combustible induit un gonflement des pastilles qui entraîne une diminution du volume libre et donc une augmentation de la pression interne appliquée sur la gaine. A partir de 25 GWj.t^{-1} , le jeu pastille-gaine devient nul et des interactions entre la pastille et la gaine apparaissent. Ces interactions entraînent la corrosion sous contrainte de la gaine, pouvant entraîner sa rupture et ainsi, le relâchement de produits de fission.

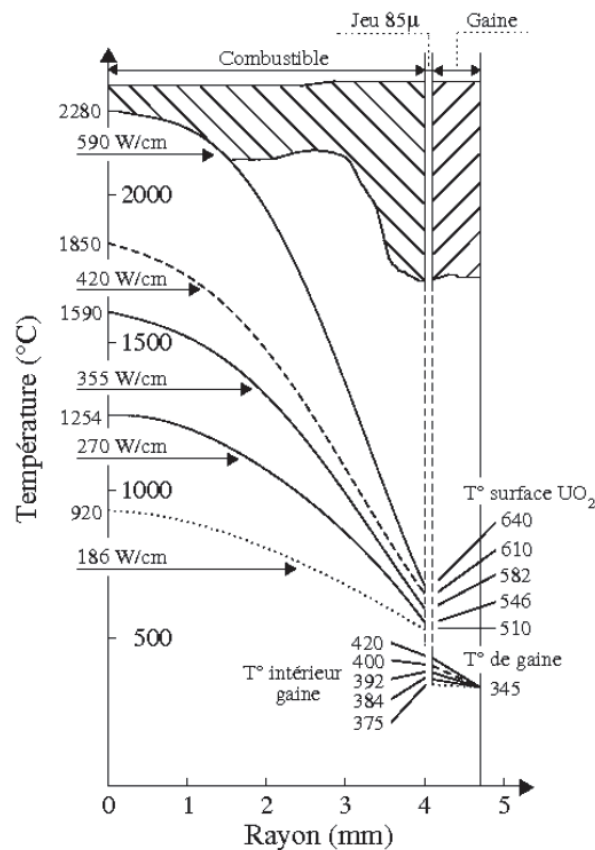


Figure 1.2 : Profil de température au sein d'une pastille de combustible. (Lemaignan, 2004)

1.3. Les produits de fission

1.3.1. Création et distribution

Comme nous l'avons déjà rappelé, la fission de l'uranium 235 ou du plutonium 239 engendre deux fragments plus légers appelés produits de fission. La majorité de l'énergie libérée lors de la réaction de fission (80 % environ) provient de la conversion en énergie thermique de l'énergie cinétique de recul de ces produits de fission. En moyenne, l'énergie totale de recul des produits de fission est de 170 MeV, répartie inégalement entre les deux fragments (environ 65 et 95 MeV). Les produits de fission s'implantent dans le combustible ou la gaine, en moyenne à une distance de 5 à 10 μm de leur point d'émission.

La plupart des fragments de fission sont des émetteurs β^- et subiront plusieurs désintégrations radioactives successives avant de former des nucléides stables (en moyenne 4 désintégrations par fragment). La distribution (probabilité de création) des produits de fission en fonction de leur masse est bimodale, les masses les plus probables sont aux alentours de 90 u environ, d'une part, et 140 u d'autre part comme visible en Figure 1.3. Cette distribution dépend de l'énergie des neutrons incidents, de la nature du noyau père (U ou Pu) et du taux de combustion du combustible. Parmi les produits de fission les plus abondants, on peut citer le Zr, Mo, Ba, Cs ou encore Xe.

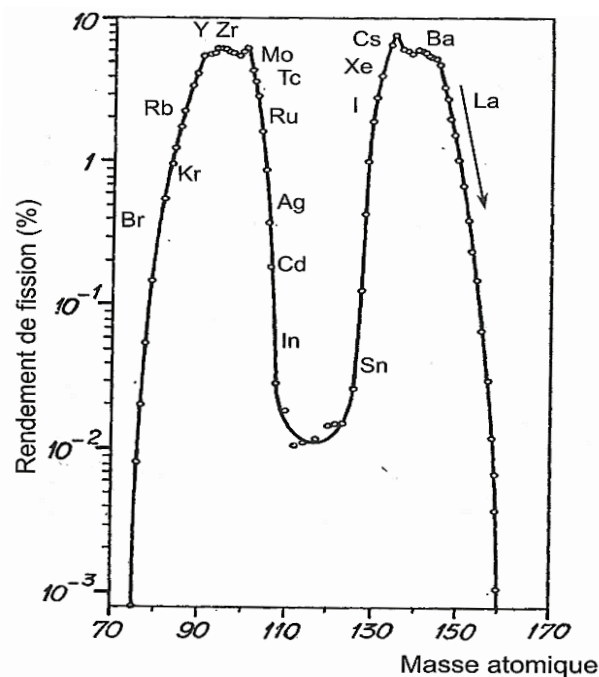


Figure 1.3 : Distribution statistique des produits de fission pour une fission par l'uranium 235 par des neutrons thermiques. (Lemaignan, 2004)

1.3.2. Chimie des produits de fission

Au sein du combustible irradié vont coexister quantité d'éléments appartenant à une grande variété de familles chimiques (gaz, métaux, oxydes...). Un inventaire du combustible après irradiation est ainsi nécessaire pour comprendre le comportement chimique de ces produits de fission dans le dioxyde d'uranium. Les différentes proportions de produits de fission pour un

combustible UO_2 pour un taux de combustion de 40 GWj.t^{-1} sont données en Tableau 1.1. On retrouve en produits majoritaires le xénon, le molybdène et le zirconium.

Les éléments sont classés dans le tableau par familles chimiques, et l'on peut remarquer que certains produits de fission appartiennent à plusieurs familles comme le molybdène (métal ou oxyde). En effet, la pression partielle d'oxygène du combustible est déterminante de l'état chimique des produits de fission qui, inversement, peuvent modifier les propriétés du combustible, dont sa stoechiométrie ou encore sa conductivité thermique.

Tableau 1.1 : Proportion des produits de fission classés par familles chimiques, issus de la fission d' ^{235}U pour un taux de combustion de 40 GWj/tU . (Lemaignan, 2004)

Type de produit de fission	Élément chimique	Proportion des produits de fission
Gaz	Kr	2,1
	Xe	13,7
Volatils	Cs	7,5
	I	0,4
	Te	1,1
Métaux (inclusions)	Ru	6,1
	Pd	0,8
	Tc	3,2
	Rh	1,4
Mixte ↓	Mo	12,9
Oxydes insolubles (inclusions)	Ba	3,4
	Sr	1,9
Mixte ↑	Zr	16,5
Oxydes solubles	Ce	6,7
	Y	2,5
	Nd	10,5
	Pr	3
	La	3,6
autres	autres	3,2

Les produits de fission peuvent également être catégorisés en fonction de leur volatilité (Pontillon *et al.*, 2010; Pontillon & Ducros, 2010a, 2010b). Cette classification complémentaire présente l'avantage de ne pas avoir d'éléments appartenant à plusieurs catégories. On distingue quatre groupes :

- Les volatils : Kr, Xe, I, Cs, Te et Sb.
- Les semi-volatils : Mo, Ba, Rh, Pd et Tc.
- Les peu-volatils : Ru, Ce, Nb, La, Y, Sr, et Eu.
- Les non-volatils : Zr, Nd et Pr.

Cette classification est corrélée au relâchement des produits de fission hors du combustible. Les produits de fission volatils vont avoir un taux de relâchement très important via les joints de grains et les porosités. Les produits de fission semi-volatils vont avoir, en fonctionnement normal, un taux de relâchement plutôt faible mais être très sensibles à la pression partielle d'oxygène du combustible, qui pourra modifier considérablement leur taux de relâchement en situation accidentelle. Les produits de fission peu volatils sont également sensibles à la pression partielle d'oxygène mais présentent des taux de relâchement plus faibles. Enfin, les non-volatils restent dans le combustible indépendamment de sa pression partielle d'oxygène, même à haute température.

1.4. Accident de réacteur

Les incidents et accidents nucléaires survenant sur les exploitations nucléaires peuvent être classés suivant l'échelle de gravité INES (*International Nuclear and Radiological Event Scale*). Cette échelle fonctionne de manière analogue à celles des phénomènes naturels (séisme, avalanche...) et présente huit niveaux de classification : du niveau 0 au niveau 7. Le niveau 0 concerne les écarts sans impact en terme de sûreté, les niveaux 1 à 4 désignent les incidents ayant des conséquences limitées sur les populations et l'environnement et les niveaux 4 à 7 désignent les accidents qui impliquent un rejet de matières radioactives tels que les produits de fission. On recense à ce jour trois accidents majeurs de réacteurs : l'accident de fusion partielle du réacteur de Three Miles Island 2 (Etats-Unis, 1979) classé au niveau 5, et ceux de Tchernobyl (Ukraine, 1986) et de Fukushima Daiichi (Japon, 2011), classés au niveau 7.

Ces événements ont une probabilité très faible de survenir car ils supposent un grand nombre de dysfonctionnements des systèmes de sécurité et/ou d'erreurs humaines ainsi que l'impossibilité de ramener le réacteur en situation normale. Leur occurrence n'est pas prise en compte à la conception des réacteurs (ce sont des accidents « hors dimensionnement »). Néanmoins, ils ne peuvent pas être exclus comme l'a montré le récent accident de Fukushima Daiichi. La recherche sur les accidents graves reste donc nécessaire afin de réduire les incertitudes sur les phénomènes à l'origine et consécutifs à un accident grave de réacteur. Les objectifs sont d'évaluer le terme source et de définir les mesures de prévention ou de gestion de l'accident les plus adéquates.

1.4.1. Phénoménologie d'un accident grave de réacteur

Un accident grave d'un réacteur nucléaire à eau sous pression est un accident dans lequel le combustible du réacteur est significativement dégradé par une fusion plus ou moins complète du cœur (Cénérino, 2008). Il est généralement initié par un défaut de refroidissement du cœur dont la puissance résiduelle ne parvient plus à être évacuée. Plusieurs scénarios peuvent conduire à une fusion du cœur, qui dépendront des éléments initiateurs de l'accident et des actions des opérateurs. Parmi les plus probables, on citera le scénario d'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP) ou celui de perte totale d'alimentation en eau des générateurs de vapeur qui sont alors dans l'incapacité d'évacuer la chaleur du circuit primaire (IRSN & CEA, 2006).

Le scénario d'APRP est initié par une brèche dans le circuit primaire (canalisations ou conduites) induisant un défaut de refroidissement par le fluide caloporteur. On parle de dénoyage du cœur. Cet événement ne peut conduire à un accident grave que si le renoyage du cœur, par injection d'eau borée dans la brèche, n'est pas possible et que la dégradation du cœur ne peut être stoppée. Ce scénario peut entraîner la dépressurisation du circuit primaire, une augmentation significative de la

température, l'ébullition de l'eau du circuit primaire et le gonflement et la rupture des gaines. Dans ce cas, la vapeur d'eau peut s'infiltrer dans la brèche et commencer directement à oxyder le combustible. La gaine en Zircaloy s'oxyde en priorité sur sa face externe, formant du ZrO_2 et entraînant un dégagement de dihydrogène. Cette réaction très exothermique va conduire à une augmentation rapide de la température du combustible et peut correspondre à un relâchement significatif de produits de fission en même temps qu'à une fusion de la partie encore non oxydée du Zircaloy pouvant générer une dissolution partielle du combustible. L'oxydation de la gaine va progresser sur l'épaisseur de la gaine vers l'intérieur du crayon. Si la gaine est totalement oxydée, le potentiel oxygène du combustible va augmenter à son tour et donc sa stoechiométrie également. Sous l'effet de la puissance résiduelle, les crayons de combustible continuent à s'échauffer et le combustible peut atteindre une température de 2400 °C (Iglesias *et al.*, 1999). Sa dégradation se poursuit suite à l'élévation de température et aux interactions avec les matériaux de structure (gainage, éléments de barres de commande, matériaux de l'assemblage...). L'exposition à ces conditions de haute température va affecter les performances du combustible comme ses propriétés thermiques et mécaniques, ainsi que la spéciation des produits de fission et donc leur relâchement. En conséquence, les gaz de fission (Kr, Xe), les produits de fission volatils (I, Cs, Br, Rb, Te, Sb), une partie des produits de fission dissous dans le combustible et les éléments issus de la dégradation des matériaux de structure (B, Ag, In, Cd) sont relâchés dans le circuit primaire. Leur comportement ultérieur dans l'installation plus ou moins dégradée, incluant une possible perte d'étanchéité de l'enceinte de confinement, génère un « terme source » vers l'environnement. La dégradation du cœur peut également entraîner la formation d'un bain de matériaux fondus, appelé « corium », pouvant conduire à l'endommagement de la cuve du réacteur puis du radier de l'enceinte de confinement en béton entraînant une contamination potentielle du sol et des eaux environnantes.

1.4.2. Description des recherches stratégiques menées sur les accidents de réacteur nucléaire

L'accident de Three Mile Island a eu pour conséquence un renforcement de la sûreté des réacteurs et le démarrage d'une recherche mondiale spécifique sur les accidents graves. Ses objectifs sont de mieux comprendre les conditions d'occurrence d'un accident, sa phénoménologie et ses conséquences sur l'environnement et la santé, afin de développer des modèles applicables aux réacteurs. Ces modèles sont regroupés au sein de codes de simulation qui intègrent les connaissances issues de différents programmes de recherche, des retours d'expériences des incidents et accidents nucléaires, de travaux expérimentaux analytiques ou à caractère académique ainsi que des résultats de simulations à l'échelle atomique. La finalité de ces codes est d'être capables de prédire et interpréter le déroulement des différentes séquences des accidents afin d'en évaluer les risques. Parmi eux on distinguera ceux visant une description globale de l'accident, basés sur une représentation simplifiée des phénomènes, comme le code ASTEC (*Accident Source Term Evaluation Code*) (Chatelard *et al.*, 2016), de ceux se basant sur une approche détaillée plus exhaustive en termes de description de la physique des phénomènes comme le code MFPR (*Module for Fission Product Release*) (Veshchunov *et al.*, 2006) pour le cas particulier du comportement des produits de fission dans le combustible nucléaire irradié.

Des programmes de recherche semi-analytiques ont été conduits au cours des quarante dernières années, visant à mieux comprendre le relâchement des produits de fission lors d'un accident grave

(Jacquemain *et al.*, 2013). Nous citerons les programmes : américain HI/VI, japonais VEGA, et français HEVA/VERCORS et VERDON.

Le programme HI/VI a été mené par l'*Oak Ridge National Laboratory* (treize essais entre 1981 et 1993). Les tests ont été réalisés sur des échantillons d' UO_2 dans leur gaine de Zircaloy (15-20 cm) et se divisent en deux catégories : les tests VI et les tests HI. Les différences majeures sont : 1) l'orientation verticale (VI) ou horizontale (HI) des échantillons ; 2) un taux de combustion souvent plus élevé pour les tests VI que HI; et 3) des gammes de température plus restreintes pour les tests VI (2300-2700 K) par rapport aux tests HI (1675-2275 K).

Le programme VEGA, réalisé par la *Japan Atomic Energy Agency* et consistant en douze essais, étudiait le comportement des produits de fission en terme d'oxydation, dissolution et relâchement. Des conditions atmosphériques variées (hélium et vapeur) et des combustibles UOX et MOX ont été utilisés de façon à comparer les différences de comportement entre ces deux matrices en conditions accidentelles.

Le programme HEVA/VERCORS a été réalisé par le CEA et avait pour objectif la quantification du relâchement des produits de fission et actinides dans le cas d'un accident de fusion du cœur. Entre 1983 et 2002, vingt-cinq essais ont été réalisés : huit essais HEVA (relâchement de produits de fission volatils et de quelques produits de fission semi-volatils jusqu'à 2100 °C), six essais VERCORS (relâchement de produits de fission volatils, semi-volatils et de quelques produits de fission peu volatils jusqu'à 2300 °C), onze essais HT/RT (relâchement de tous types de produits de fission jusqu'à la fusion du combustible).

Le programme VERDON mené par le CEA constitue une suite des précédents essais HEVA/VERCORS. Il comporte 5 essais menés dans des atmosphères variées sur du combustible UO_2 à fort taux de combustion et sur du combustible MOX.

Certains des résultats de ces programmes, concernant le produit de fission molybdène, seront présentés en fin de chapitre.

2. Quelques caractéristiques du dioxyde d'uranium

Nous nous concentrerons ici uniquement sur les propriétés du dioxyde d'uranium en lien avec l'étude.

2.1. Structure cristallographique du dioxyde d'uranium stœchiométrique

La structure cristallographique du dioxyde d'uranium est celle de la fluorine (CaF_2) du groupe d'espace $Fm\bar{3}m (O_h)$ (Figure 1.4). Les atomes d'uranium forment une maille cubique face centrée de paramètre de maille 5,47 Å à 20 °C (Grønvold, 1955) dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques, avec une distance O–O égale à la moitié du paramètre de maille. La structure peut également être vue comme un réseau cubique oxygène dont le centre d'un cube sur deux est occupé par un atome d'uranium.

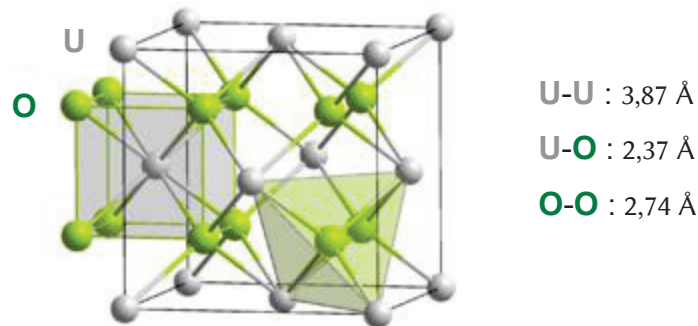


Figure 1.4 : Structure du dioxyde d'uranium stœchiométrique et distances interatomiques.

Le paramètre de maille du dioxyde d'uranium évolue en fonction de la température et de l'irradiation. La Figure 1.5 montre l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de combustion et de la température de recuit (Nogita & Une, 1993a). Le paramètre de maille d'un échantillon vierge est figuré par la ligne rouge. On peut voir qu'après irradiation, le paramètre de maille des échantillons a augmenté ce qui correspond à un gonflement des échantillons induit par l'accumulation de défauts d'irradiation, mais qu'il diminue avec des températures de recuit croissantes (jusqu'à environ 800 °C) ce qui indique une recombinaison des défauts. A noter que le paramètre de maille après recuit est inférieur à celui déterminé sur l'échantillon vierge, ce qui serait principalement dû à la présence de produits de fission dans les échantillons connus pour entraîner une contraction du paramètre de maille.

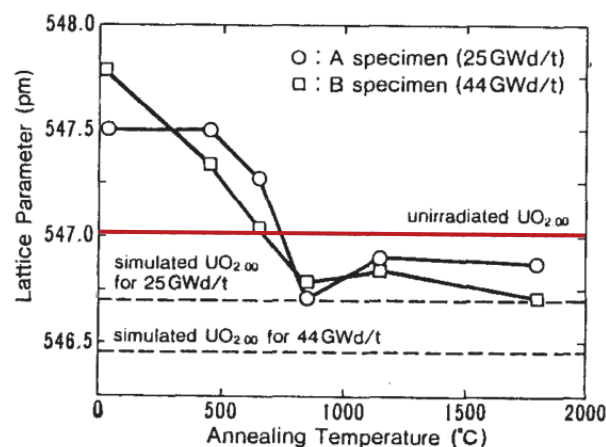


Figure 1.5 : Evolution du paramètre de maille d' UO_2 en fonction du taux de combustion et de la température de recuit des échantillons. (Nogita & Une, 1993b)

2.2. Propriétés électroniques et magnétiques

Le dioxyde d'uranium est un oxyde iono-covalent à fort caractère ionique. Si l'on regarde le dioxyde d'uranium comme un solide purement ionique, il est composé d'ions U^{4+} et O^{2-} dont les configurations de l'état fondamental sont respectivement $[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$ et $[\text{He}]2s^22p^6$. Ce sont les

électrons $5f$ fortement corrélés de l'uranium qui confèrent à l' UO_2 ses propriétés électroniques et magnétiques complexes.

La structure électronique du dioxyde d'uranium peut être déterminée par calculs *ab initio* ou expérimentalement par spectroscopie d'émission de photoélectrons ou XPS (Cox *et al.*, 1987; Veal & Lam, 1974), couplée à la spectroscopie Bremsstrahlung isochrone BIS (Baer & Schoenes, 1980) ou encore par spectroscopie d'absorption des rayons X ou XAS (Petiau *et al.*, 1986). La figure 1.6 compare les résultats de Schoenes obtenus par XPS et BIS (Schoenes, 1978) à ceux obtenus par XAS et DFT (Yu *et al.*, 2011).

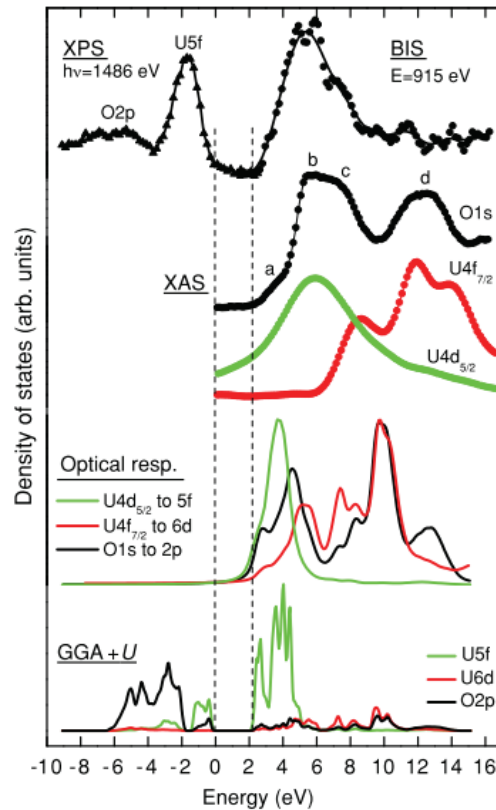


Figure 1.6 : Densité d'état électronique du dioxyde d'uranium déterminée par XPS et BIS (Schoenes, 1978), XAS et DFT (Yu *et al.*, 2011) où l'énergie de Fermi est nulle ($E_F = 0$).

Ces spectres montrent que la densité d'états électroniques (ou DOS) se caractérise par la présence de deux bandes fines et intenses correspondant aux orbitales $5f$ de l'uranium : une bande occupée au niveau de l'énergie de Fermi (E_F)² et une bande vide située à environ 4 eV au-dessus de E_F . Ces bandes dites respectivement de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite, ou gap, d'une largeur de 2,14 eV (Killeen, 1980) due à la répulsion coulombienne intrasite entre les électrons $5f$. On observe également la présence d'une bande large d'environ 5 eV attribuée aux orbitales $2p$ de l'oxygène à -4 eV.

² En mécanique quantique, on appelle énergie de Fermi (E_F) l'énergie de l'état occupé de plus haute énergie à 0 K.

Du fait de la forte corrélation existant entre les électrons $5f$ de l'uranium, le dioxyde d'uranium est un isolant de Mott-Hubbard³ de type $f-f$ (Yu *et al.*, 2011) c'est-à-dire que la dernière bande occupée et la première bande vacante sont toutes deux des orbitales f .

D'autre part, l'étude de la structure magnétique du dioxyde d'uranium par diffraction de neutrons a montré un comportement antiferromagnétique⁴ en dessous de 30,8 K et paramagnétique au-dessus de cette température (Frazer *et al.*, 1965).

2.3. Propriétés vibrationnelles

Les vibrations d'un solide sont imposées par sa structure cristallographique de sorte qu'elles constituent une signature du matériau pouvant être étudiée par spectroscopies vibrationnelles (infrarouge ou Raman). Pour les structures de type fluorine, trois modes de vibration ont été identifiés : un mode T_{1u} longitudinal optique (LO), un mode transverse optique T_{1u} (TO) et un mode T_{2g} . Pour le dioxyde d'uranium, ces modes apparaissent à des fréquences théoriques de 254, 576 et 468 cm^{-1} comme calculé par dynamique moléculaire (Goel *et al.*, 2008). L'expérience montre que le mode de vibration T_{2g} est centré autour de 445 cm^{-1} soit légèrement décalé par rapport à la position théorique (Jégou *et al.*, 2010). Ces différents modes de vibrations sont actifs soit en spectroscopie IR pour les modes T_{1u} , soit en spectroscopie Raman pour le mode T_{2g} . Néanmoins, l'insertion de défauts dans la structure UO_2 active les modes T_{1u} en Raman, par brisure de la symétrie de la structure.

2.4. Défauts de structure

Outre les défauts natifs du dioxyde d'uranium inhérents à sa fabrication, la majorité d'entre eux provient de l'irradiation de la matrice par les produits de fission⁵ qui génèrent un désordre local le long de leur trajectoire en ralentissant dans le combustible. L'endommagement proviendra également des neutrons issus de la fission et des noyaux de recul issus de la désintégration des PF, et actinides mineurs ou de la migration thermique des atomes.

Les propriétés mécaniques et plastiques du matériau vont alors être affectées (variation du volume, de la conductivité thermique...), ainsi que les mécanismes de migration au sein de la matrice.

2.4.1. Description des défauts

2.4.1.1. Les défauts ponctuels

On appelle défaut tout écart à la périodicité d'une structure cristalline. Les défauts peuvent être classés en fonction de leur étendue dans le réseau. Les défauts dits ponctuels ne concernent qu'un nœud unique du réseau et sont présentés en Figure 1.7. Les plus simples sont les lacunes (notées V_X), qui correspondent à un site vacant du réseau, les interstitiels (ou I_X), qui désignent des atomes en excès insérés entre les positions normales du réseau cristallin, et les impuretés chimiques, atomes

³ Matériau théoriquement conducteur (selon la théorie des bandes) dont la forte interaction entre ses électrons empêche les transferts de charges et le rend donc isolant.

⁴ Un matériau dit antiferromagnétique aura tous ses spins (moments magnétiques) sur les atomes alignés dans le même sens mais ils seront dans des directions opposées entre les atomes plus proches voisins. Son aimantation est nulle. Un matériau paramagnétique aura lui ses spins orientés de manière aléatoire et n'aura donc pas d'aimantation spontanée mais pourra s'aimanter sous l'action d'un champ magnétique.

⁵ Ces produits de fission sont qualifiés d'ions lourds car ils sont très énergétiques et fortement chargés au moment de leur création.

étrangers à la maille qui peuvent se substituer à un atome du réseau ou se placer en interstitiel. Ces défauts sont qualifiés d'extrinsèques, car ils nécessitent l'apport (I_X ou impureté) ou le retrait (V_X) d'atomes extérieurs au cristal pour être créés.

Ces défauts extrinsèques peuvent également se combiner pour former des défauts plus complexes dits intrinsèques :

- Des paires de Frenkel (PF_X) : paire lacune/interstitiel d'un même élément chimique.
- Des défauts de Schottky (S) : association de trois lacunes respectant la stoechiométrie de la matrice ou son défaut complémentaire l'anti-Schottky correspondant à trois interstitiels.

A noter que les défauts extrinsèques induisent une variation de la stoechiométrie du combustible (régime ouvert) contrairement aux défauts intrinsèques (régime fermé).

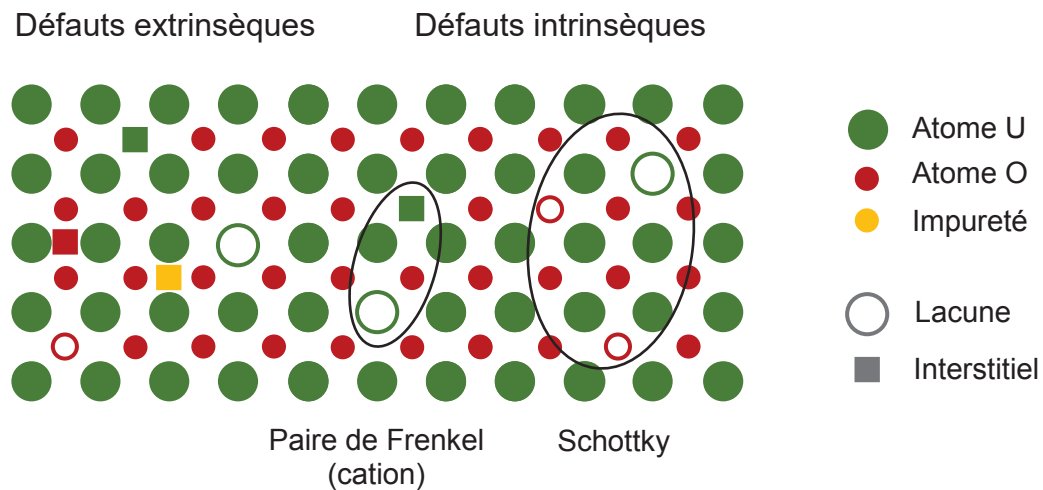


Figure 1.7 : Défauts ponctuels du réseau UO_2 .

Dans le dioxyde d'uranium vont pouvoir coexister des lacunes d'uranium V_U ou d'oxygène V_O , des interstitiels d'uranium I_U , d'oxygène I_O et d'impuretés. Le défaut de Schottky correspondra lui à une lacune d'uranium et deux lacunes d'oxygène associées. Ces défauts, et particulièrement les lacunes, jouent un rôle fondamental dans la diffusion à l'état solide qui engendre des déplacements d'atomes sur de longues distances.

2.4.1.2. Les défauts étendus

Contrairement aux défauts ponctuels, les défauts étendus vont concerner plusieurs nœuds de la maille. Ils proviennent d'une agrégation de défauts ponctuels de même nature (I_X ou V_X) : deux lacunes se rencontrant vont ainsi former une bilacune, qui sera énergétiquement plus stable que les lacunes isolées, puis une nouvelle lacune s'ajoutera à l'agrégat formant une trilacune... On distinguera plusieurs familles de défauts étendus en fonction de leur dimension dans le réseau cristallin : les défauts linéaires (boucles et lignes de dislocation), qui correspondent à une rupture des plans cristallographiques ; les défauts surfaciques, dont les joints de grains qui apparaissent à l'interface des grains d'un matériau ; et les défauts volumiques, comme les porosités ou précipités. En grossissant, ces amas (ou clusters) de défauts seront responsables d'une déformation de la maille accompagnée d'un gonflement de l'échantillon et de modifications chimiques locales (formations

d'oxydes, inclusions métalliques) (Imoto, 1986; Kleykamp, 1985). La mobilité atomique est accélérée dans les dislocations, en particulier dans leur cœur, ainsi qu'aux joints de grains. Elle peut alors entraîner la formation de solutions solides par réaction entre les produits de fission ou un relâchement accéléré aux joints de grains (Speight & Turnbull, 1977).

La taille de ces défauts étendus est de l'ordre de la dizaine de nm et ils sont donc observables par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB) en fonction de la nature du défaut. A titre d'illustration sont présentés en Figure 1.8.a., b., c, les clichés MET d'échantillons de dioxyde d'uranium polycristallin irradiés par des ions Au de diverses fluences⁶ et l'impact sur la microstructure. On y voit tout d'abord l'apparition de boucles de dislocation pour une fluence de 7×10^{13} at.cm⁻² puis de lignes dislocations lorsque la fluence est multipliée par sept. En figure I.5.d est visible le cliché MEB d'inclusions métalliques (P) formées par l'agglomération de produits de fission dans un échantillon d'UO₂ irradié à haut taux de combustion et recuit à 1800 K.

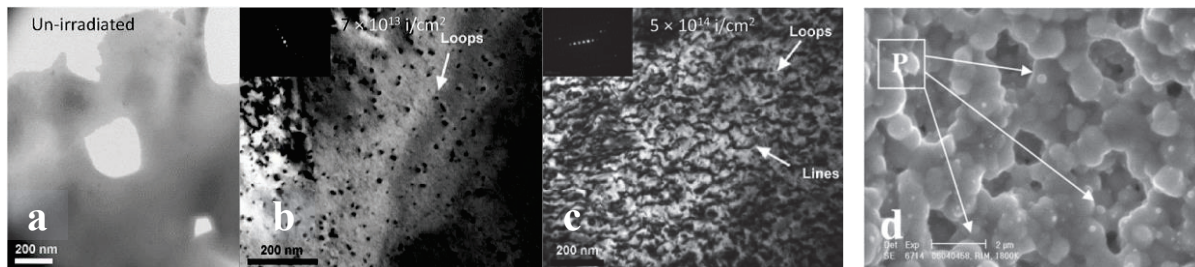


Figure 1.8 : En (a), (b) et (c) : Etude par MET de l'apparition d'un réseau de boucles et lignes de dislocation sur des échantillons d'UO₂ irradiés aux ions or de 4 MeV à température ambiante : (a) non-irradié, (b) et (c) irradiés respectivement à 7×10^{13} et 5×10^{14} Au.cm⁻². (Onofri *et al.*, 2016a). En (d) : Cliché MEB d'inclusions métalliques (P) dans les porosités d'un UO₂ irradié à fort BU recuit à 1800 K. (Hiernaut *et al.*, 2008a).

2.4.2. Formation des défauts en réacteur

2.4.2.1. Ralentissement d'un ion dans la matière

Lors de l'irradiation d'un matériau par des particules chargées, les projectiles ralentissent dans le matériau en cédant peu à peu leur énergie à la matrice jusqu'à leur arrêt. Cette perte d'énergie se fait via des interactions successives avec les constituants de la matrice et peut conduire à un endommagement de celle-ci. Deux processus régissent cette perte d'énergie et la création de défauts :

- Les interactions électroniques qui affectent le nuage électronique des atomes. Elles prédominent lorsque l'ion a une vitesse élevée ($> 1 \text{ MeV.u}^{-1}$)⁷ et entraînent des ionisations et des excitations coulombiennes des atomes de la matrice. Ce processus est particulièrement efficace dans les matériaux isolants où les électrons sont peu mobiles et va induire des variations locales de la charge.
- Les interactions nucléaires (ou balistiques) liées très majoritairement aux chocs entre les atomes qui surviennent pour des ions de vitesses faibles (de quelques keV.u⁻¹). Elles

⁶ La fluence indique le nombre d'ions incidents ayant traversé une section du matériau (exprimée en at.cm⁻²) et est souvent associée au flux qui ajoute une dimension temporelle (at.cm⁻².s⁻¹).

⁷ MeV.u⁻¹ : MeV par nucléon

entraînent l'éjection d'un atome de son site initial et la création d'une paire de Frenkel qui sera stable si l'interstitiel et la lacune se trouvent suffisamment éloignés l'un de l'autre (plus de 3 liaisons atomiques (Barbu & Massoud, 2008)). C'est le processus responsable de la majorité des dommages d'irradiation.

La perte d'énergie de la particule peut être quantifiée par le pouvoir d'arrêt S du matériau et qui traduit l'énergie moyenne perdue par l'ion en fonction de la distance parcourue dans le matériau (Equation 1). Les valeurs du pouvoir d'arrêt vont dépendre de la nature de l'ion, de sa vitesse (ou énergie) et du matériau traversé et s'expriment typiquement en $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$. Le pouvoir d'arrêt total est la somme du pouvoir d'arrêt électronique (S_e) et du pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n) décrivant respectivement les interactions électroniques et nucléaires. Le maximum de la perte d'énergie est appelé pic de Bragg.

$$S = -\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = S_n + S_e \quad (1)$$

L'évolution du pouvoir d'arrêt dans un matériau peut être simulée par des codes de calculs tel que le logiciel SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) (Ziegler *et al.*, 2010). Ce logiciel permet de calculer les interactions entre les ions et la matière en se basant sur les méthodes de calcul Monte Carlo. On peut ainsi simuler le parcours d'un ion dans la matière et obtenir, *via* les pouvoirs d'arrêt, sa distribution en fonction de la profondeur ainsi que les déplacements atomiques induits.

2.4.2.2. L'endommagement par interactions électroniques

Le dépôt d'énergie par interactions électroniques est localisé le long de la trajectoire de l'ion et conduit à l'éjection de nombreux électrons et à une ionisation multiple des atomes de la cible. On parle de freinage électromagnétique. Pour des ions très énergétiques (au-delà de la dizaine de MeV) il en résulte l'apparition de zones cylindriques fortement endommagées appelées pointes de fission, ou traces latentes, sur le sillage de l'ion. La valeur seuil de formation des traces de fission dans le dioxyde d'uranium a été évaluée dans une gamme de pouvoir d'énergie électronique comprise entre 22 et 29 $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ (Matzke *et al.*, 2000; Wiss *et al.*, 1997).

Ce phénomène peut être expliqué par différents modèles dont les deux plus courants sont l'explosion coulombienne et la pointe thermique.

Le modèle de l'explosion coulombienne (Lesueur & Dunlop, 1993) considère que l'interaction électronique entraîne une ionisation des atomes se trouvant dans le sillage de l'ion incident. Les atomes chargés positivement vont alors se repousser par interaction coulombienne et être déplacés en position interstitielle. Cette répulsion n'aura lieu que si les électrons arrachés n'ont pas encore été relaxés et il y a donc compétition entre le processus d'interaction coulombienne et la relaxation électronique. La trace latente résultante présente une densité atomique plus faible que le reste du matériau en raison des atomes éjectés de leur site.

Le modèle de la pointe thermique (Toulemonde *et al.*, 2000) suppose quant à lui que l'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux atomes du réseau sous forme d'énergie thermique. L'ion incident cède tout d'abord son énergie aux électrons du cortège qui, à leur tour, la transmettent aux atomes par couplage électron-phonon⁸. Ce transfert d'énergie entraîne une augmentation de la

⁸ Quasi-particule analogue au photon désignant un quantum d'énergie associé aux vibrations collectives des atomes d'un réseau cristallin. La perte ou le gain d'énergie d'un cristal en vibration se fera par échange de phonons dont la valeur est proportionnelle à la fréquence de vibration ν .

température locale du matériau. Si l'énergie déposée le long du parcours de l'ion excède celle de fusion du matériau une trace fondue cylindrique apparaît, rapidement refroidie (trempée) après le passage de l'ion et pouvant donner lieu à une recristallisation ou une amorphisation du matériau.

2.4.2.3. L'endommagement par interactions nucléaires

Lorsque l'ion incident a suffisamment ralenti dans le matériau, il y a un transfert direct de son énergie cinétique aux atomes du réseau qui sont déplacés de leur site en position interstitielle et forment des paires de Frenkel. Ce déplacement n'a lieu que si l'énergie déposée par l'ion incident est supérieure à une énergie seuil notée E_d . Si l'énergie transmise par l'ion est très supérieure à E_d , l'atome ainsi éjecté pourra de nouveau interagir avec les atomes de la maille créant de nouveaux déplacements atomiques par chocs successifs. Est alors créée une multitude de défauts dans le matériau. On parle de cascades de déplacements et l'atome à l'origine de cette cascade est appelé *pka* (*primary knocked-on atom*). Sachant que l'atome perd environ la moitié de son énergie en choquant un atome adjacent, il doit avoir une énergie initiale d'au moins $2 E_d$ pour pouvoir induire une cascade de déplacements. Ces énergies de seuil ont été déterminées expérimentalement dans UO_2 et sont de l'ordre de 20 et 40 eV pour l'oxygène et l'uranium respectivement (Soullard, 1985). On quantifie finalement le nombre d'atomes déplacés par dpa (déplacements par atome) ce qui correspond au nombre de fois qu'un atome a été déplacé de son site pendant un intervalle de temps donné.

L'accumulation de cascades de déplacements est le mécanisme principalement responsable de la création de dommages d'irradiation dans un matériau. Ces dommages sont de nature très variée en fonction de l'ion incident et de la matrice irradiée : modification de la chimie du matériau, gonflement, fracturation, transformation de phases ou encore amorphisation...

2.4.2.4. Energies de formation des défauts ponctuels

Chacun des défauts ponctuels a une certaine probabilité d'existence au sein du réseau cristallin, liée principalement à l'énergie nécessaire à leur création ou énergie de formation. Plus cette énergie est faible, plus un défaut est facile à créer dans le réseau et y est stable. A noter que leur création est également liée à la présence de défauts étendus qui peuvent jouer le rôle de sources de défauts ponctuels.

Les énergies de formation des défauts peuvent être déterminées expérimentalement ou calculées à partir de modélisations à l'échelle atomique. Difficile à mettre en œuvre en raison de l'échelle de matière sondée, les études expérimentales sont rares et la majorité des énergies de formation sont issues de simulations numériques par calculs *ab initio* ou encore par dynamique moléculaire pour les défauts généralement étendus mais aussi pour les défauts ponctuels.

Nous nous intéresserons ici aux calculs concernant les défauts ponctuels réalisés dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le Tableau 1.2 présente les résultats de quelques-unes des études menées par calculs *ab initio* en se limitant à celles réalisées sur des systèmes de 96 atomes.

Ces études s'accordent à montrer que l'interstitiel d'oxygène (en régime ouvert) est le défaut extrinsèque le plus favorable dans le réseau UO_2 avec une énergie interne de formation trouvée

systématiquement négative par rapport à l'oxygène gazeux (O_2)⁹. Ceci signifie qu'en présence de dioxygène le dioxyde d'uranium va s'oxyder *via* la formation d'interstitiels d'oxygène, et traduit bien la facilité d' UO_2 à s'oxyder même à basse température.

Tableau 1.2 : Energies internes de formation (E_f en eV) des défauts ponctuels du réseau UO_2 issues de la littérature, obtenues expérimentalement ou par calculs *ab initio* sur des supercellules de 96 atomes.

E_f (eV) \ Auteurs	V_U	V_O	I_U	I_O^*	PF_U	PF_O	S
Résultats expérimentaux							
(Murch & Catlow, 1987)	-	-	-	-	-	4,1	-
(Matzke, 1987)	-	-	-	-	9,5	$3,5 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,5$
(Staicu <i>et al.</i> , 2010)	-	-	-	-	-	$3,8 \pm 0,5$	5,1
Résultats modélisés par DFT							
(Iwasawa <i>et al.</i> , 2006) GGA+U	8,45	4,46	4,70	-0,44	13,1	4,02	-
(Geng <i>et al.</i> , 2008) LSDA+U	9,1	7,5	8,2	-2,2	17,3	5,3	10,6
(Gupta, 2008) GGA+U	6,0	5,6	8,2	-1,6	14,2	4,0	7,2
(Nerikar, 2009) GGA+U	8,96	5,29	6,12	-1,34	15,08	3,95	7,6
(Dorado, 2010) GGA+U	10,43	5,36	5,38	-0,05	15,81	5,31	10,66

* I_O situé dans un site octaédrique de la maille ; c'est-à-dire au centre d'un cube oxygène

Alors que la quantité d'interstitiels d'oxygène augmente, apparaissent localement dans la structure des amas d'oxygène organisés appelés clusters d'oxygène (cluster de Willis 2:2:2 ou cluster cuboctaèdre) (Allen *et al.*, 1982; Allen & Tempest, 1983; Murray & Willis, 1990; Willis, 1963). Leur création s'accompagne de la formation simultanée d'interstitiels et de lacunes d'oxygène (soit une PF_O) alors que les oxygènes sont déplacés de leur site lors de leur agrégation. On constate que les énergies de formation des paires de Frenkel oxygène sont effectivement les plus faibles après celles de formation des interstitiels d'oxygène. D'après Geng *et al.*, la formation de clusters d'oxygène serait énergétiquement inévitable pour une sur-stœchiométrie x supérieure ou égale à 0,03 (Geng *et al.*, 2008). Cela s'accorde avec les résultats obtenus par mesures de diffraction de neutrons ayant mis en évidence que la plupart des défauts dans le dioxyde d'uranium sont situés dans le sous-réseau oxygène (Desgranges *et al.*, 2009; Willis, 1964, 1978).

On peut remarquer les écarts de valeurs des E_f entre les différentes études, problème bien connu et intrinsèquement lié à la méthode de calcul de ces énergies. Cette méthode utilise la valeur d'états

⁹ Etat de référence pour l'oxygène choisi lors des calculs *ab initio* des défauts oxygène.

de référence calculés, c'est-à-dire susceptibles de varier d'une étude à l'autre. De plus, ces différentes modélisations n'ont pas toutes été réalisées dans la même approximation de la DFT (LDA, GGA, GGA+U...) ce qui implique que les systèmes se comportent différemment en fonction des études. Pour comparer de façon significative les résultats obtenus de ces différentes études, il faut donc comparer les paires de Frenkel, dont l'énergie de formation ne fait pas intervenir de référence pour les atomes d'uranium ou d'oxygène¹⁰. On constate toutefois que les énergies de formation de ces paires de Frenkel varient en fonction de la méthodologie employée, et en particulier si une relaxation ou non du volume des boîtes de simulation a été appliquée. Enfin, plusieurs études ont été menées en prenant en compte la charge sur les défauts formés dont les résultats ne sont pas présentés ici (Crocombette, 2012; Vathonne *et al.*, 2014). On peut toutefois retenir de ces études que la prise en compte de l'effet de charge a pour effet de diminuer l'énergie de formation des défauts de 25 à 50 % environ selon le défaut et l'étude considérée.

On doit donc être prudent lorsque l'on émet des conclusions sur la formation des défauts en se basant sur les résultats de calculs par DFT et en particulier sur les valeurs absolues calculées. Cependant, on observe que les différentes études sont d'accord sur les principales tendances ; à savoir que l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène est négative et donc stable ; que les paires de Frenkel d'uranium sont plus difficiles à former que les paires de Frenkel d'oxygène...

2.4.3. Migration des défauts

2.4.3.1. Recombinaison des défauts

En conditions normales de fonctionnement d'un réacteur, les défauts créés lors de l'irradiation sont mobiles et peuvent se « guérir » spontanément par recombinaison ou en s'annihilant dans des puits de défauts (porosités, bulles de gaz de fission, joints de grains, boucles de dislocation ou encore en surface de l'échantillon). On estime que seulement 10 % des défauts initialement créés lors d'une cascade de déplacement sont présents après relaxation (Lemaignan, 2004).

La recombinaison de défaut la plus simple est l'annihilation des paires de Frenkel. Lorsqu'un interstitiel et une lacune sont situés à proximité l'un de l'autre, les vibrations du réseau vont entraîner la migration de l'interstitiel sur la lacune et donc entraîner la disparition de ces 2 défauts. Ce processus ne fait pas intervenir de mécanismes de diffusion et survient si la distance séparant la lacune et l'interstitiel est inférieure à deux et trois liaisons atomiques pour la PF_O et la PF_U respectivement (Van Brutzel *et al.*, 2008). La recombinaison peut également avoir lieu après diffusion sur de plus grandes distances et dépendra de la température. Chaque type de défaut possède en effet une température au-delà de laquelle il est recuit. Ce recuit est la conséquence de l'augmentation de son coefficient de diffusion qui est thermiquement activé. En raison de la grande mobilité des interstitiels par rapport aux lacunes, ce sont avant tout les interstitiels qui s'annihilent sur les lacunes.

Il est ainsi possible d'accélérer la recombinaison ou l'annihilation des défauts par recuits thermiques. Pour de faibles concentrations en défauts, cette recombinaison se déroule en quatre étapes, correspondant aux énergies croissantes du seuil de migration des quatre types de défauts ponctuels extrinsèques à la maille UO_2 : I_U , I_O , V_U et V_O . En outre, lorsque la concentration en défauts augmente, la formation de clusters de défauts modifie les mécanismes de recombinaison qui sont

¹⁰ Pour plus de détails voir le chapitre 2.

directement liés à la stabilité en température de ces amas de défauts. On trouve dans la littérature un certain nombre d'études portant sur la guérison des défauts du dioxyde d'uranium, qu'ils soient natifs, dus au polissage ou encore à différentes conditions d'irradiation, en fonction de la température appliquée aux échantillons. De ces diverses études on peut estimer les mécanismes et températures seuil de recombinaison suivants :

- A $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$: les I_U sont mobiles (Matzke & Turos, 1992).
- Entre $200\text{ et }400\text{ }^{\circ}\text{C}$: les I_O migrent et se recombinent avec des lacunes (Turos *et al.*, 1993).
- Vers $600\text{ }^{\circ}\text{C}$: il y a migration des V_U (Matzke & Turos, 1992) mais deux comportements se distinguent en fonction du nombre de défauts initialement présent dans l'échantillon :
 - a) A faible concentration apparaît une restructuration du sous-réseau uranium ;
 - b) A plus forte concentration en défauts, les lacunes s'agglomèrent, formant des défauts étendus (Desgardin *et al.*, 2012; Turos *et al.*, 1993).
- Entre $700\text{ et }800\text{ }^{\circ}\text{C}$: les lacunes d'oxygène deviennent mobiles (Turos *et al.*, 1990).
- Au-delà de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$: il y a dissociation des clusters de lacunes. La température exacte de dissociation dépend des études considérées : elle est par exemple de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des pastilles irradiées par des ions hélium ($E = 0,05 - 45\text{ MeV}$) (Desgardin *et al.*, 2012; Labrim *et al.*, 2007) et de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des irradiations par des ions iodes de 8 MeV (Desgardin *et al.*, 2012).
- Autour de $1300 - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$: une restructuration complète du matériau est observée dans de nombreuses études (Matzke & Turos, 1992; Onofri *et al.*, 2016b).

Ces études montrent qu'au-delà d'une température de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ les défauts du dioxyde d'uranium sont recuits.

2.4.3.2. Autodiffusion des atomes

L'autodiffusion des défauts uranium et oxygène a été intensivement étudiée depuis le début de la recherche sur le combustible nucléaire car elle permet de mieux appréhender le comportement du matériau en température (frittage, densification, gonflement, oxydation...). Il est néanmoins très délicat de mesurer avec précision l'énergie d'activation (E_a)¹¹ de diffusion des atomes d'uranium et d'oxygène dans le dioxyde d'uranium, cette énergie étant susceptible d'être modifiée par la stœchiométrie du combustible (P_{O_2}), la température ou encore la présence d'impuretés dans les échantillons. On trouve ainsi dans la littérature des valeurs d' E_a et de coefficient de diffusion très variables en fonction de l'étude considérée et les mécanismes exacts de migration ne sont pas encore élucidés. Les mécanismes de migration dans les grains proposés sont (Garcia *et al.*, 2011) :

- Mécanisme interstitiel direct : un atome présent dans un site octaédrique bouge directement dans le site octaédrique le plus proche.
- Mécanisme interstitiel indirect : un atome présent dans un site octaédrique remplace un atome de la maille qui se déplace à son tour dans le site octaédrique le plus proche.
- Mécanisme lacunaire : un atome se déplace dans la lacune du même élément la plus proche.

¹¹ Par définition E_a est égale à la somme de l'énergie de formation du défaut diffusant et de son énergie de migration. $E_a = \Delta G_f + \Delta G_{mig}$.

A noter que dans un matériau polycristallin, la diffusion peut également faire intervenir une diffusion aux joints de grain et les coefficients de diffusion donnés dans la littérature sont souvent dit « apparents » car ils englobent plusieurs de ces phénomènes sans distinction. Par autodiffusion on entend donc la diffusion d'un atome propre à la maille dans le volume de la matrice cristalline.

Autodiffusion des atomes d'oxygène

Dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique, on a estimé l'énergie d'activation de migration des atomes d'oxygène inférieure à 2,6 eV (Belle, 1969; Marin & Contamin, 1969; Matzke, 1969). On suppose qu'à la stœchiométrie et en sous-stœchiométrie, les atomes d'oxygène migrent préférentiellement *via* un mécanisme lacunaire alors qu'en sur-stœchiométrie on suppose un mécanisme de migration interstitiel direct ou indirect (Kim & Olander, 1981; Murch & Catlow, 1987). Les études montrent une forte dépendance du coefficient de diffusion à la stœchiométrie du combustible. Il peut varier d'un facteur 1000 pour une variation de x de 0,1. De plus, la diffusion de l'oxygène ne dépend pas de la taille des grains, c'est-à-dire que les joints de grain n'interviennent pas ou peu dans le mécanisme de diffusion de l'oxygène ou que la diffusion de l'oxygène dans les grains et dans les joints de grain est identique (Marin & Contamin, 1969; Sabioni *et al.*, 2000).

Autodiffusion des atomes d'uranium

L'autodiffusion de l'uranium est beaucoup plus lente que celle de l'oxygène, pour une même stœchiométrie, et le rapport des coefficients de diffusion D_O/D_U peut varier d'un facteur 10^5 (Matzke, 1969). Les études expérimentales évaluent l'énergie d'activation dans un intervalle allant de 3,8 à 5,6 eV (Belle, 1969; Matzke, 1987) pour UO_2 , ce qui correspondrait probablement à un mécanisme lacunaire d'après des simulations par calculs *ab initio* (Dorado, 2010). Comme pour l'oxygène, la diffusion dépend fortement de l'écart à la stœchiométrie : plus la stœchiométrie augmente, plus la diffusion est rapide (Matzke, 1987). La grande variété de valeurs expérimentales pourrait donc être due aux imprécisions sur la stœchiométrie du dioxyde d'uranium mais également à un phénomène de diffusion *via* les joints de grain. Sabioni *et al.* estiment cette variation à 5 ordres de grandeur, liée à une énergie de migration presque nulle aux joints de grains (Sabioni *et al.*, 2000).

3. Oxydation du combustible UO_2

3.1. Cristallographie du dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique

Dans la structure UO_2 stœchiométrique, on trouve l'uranium sous forme de cations U^{4+} , et l'oxygène d'anions O^{2-} . Néanmoins, l'uranium peut se trouver sous divers degrés d'oxydation allant de +III à +VI, en fonction de la présence d'oxygène, d'impuretés et de défauts, permettant d'importants écarts à la stœchiométrie et l'apparition de diverses formes cristallographiques sous- et sur-stœchiométriques. Le diagramme de phases du système O-U est présenté en Figure 1.9 et donne les domaines de stabilité de différents oxydes d'uranium. Il présente un grand domaine non-stœchiométrique UO_{2+x} comprenant les compositions O/U pouvant aller de 1,9 à 2,4. En fonction de la composition du système et de la température, la phase UO_{2+x} va coexister avec d'autres structures cristallines : U_4O_9 , U_3O_7 et U_3O_8 . A titre d'exemple, pour une sur-stœchiométrie x de 0,1, on aura en fonction de la température, un mélange de phases ($U_4O_9 + UO_{2+x}$) en dessous de 550 °C et une unique phase UO_{2+x} au-delà de cette température.

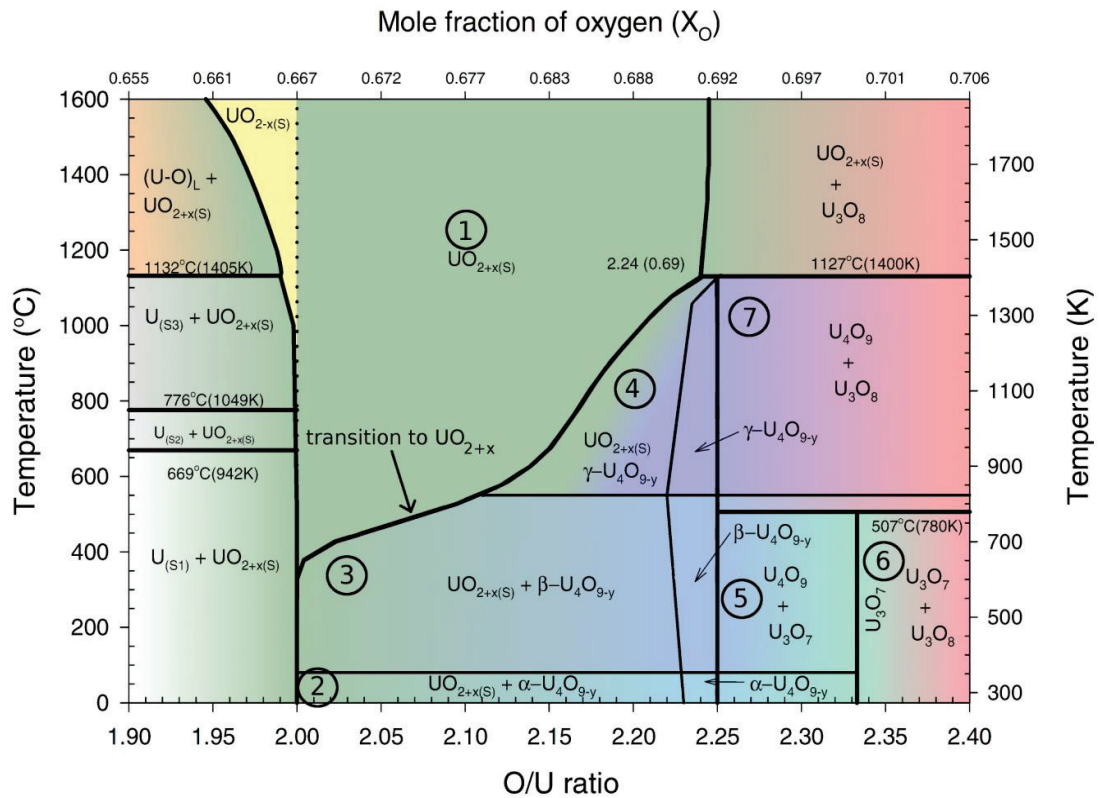


Figure 1.9 : Diagramme de phases du système U-O en fonction du ratio O/U et de la température (Higgs, 2006).

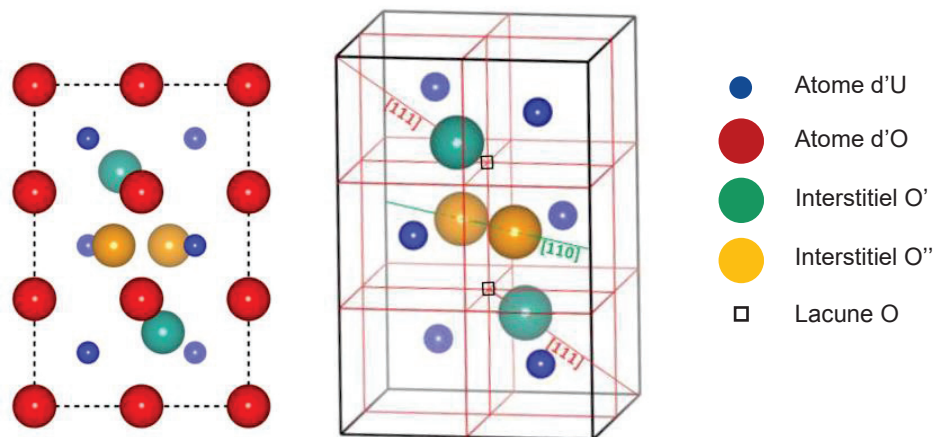


Figure 1.10 : Structure cristallographique de l' UO_{2+x} . Représentation du cluster de Willis.

UO_{2+x} a une structure cristalline qui dérive de celle de l' UO_2 par l'insertion d'atomes d'oxygène dans son réseau. Ceux-ci viennent se placer en position interstitielle, entraînant un déplacement des atomes d'oxygène voisins suivant les directions (111) et (110) du cristal (Figure 1.10). Le paramètre de maille d' UO_{2+x} peut varier de 5,47 à 5,445 Å (Allen & Holmes, 1995).

Pour un ratio O/U compris entre 2 et 2,25 et des températures inférieures à 1000 °C, UO_{2+x} coexiste avec l'oxyde U_4O_9 , également noté U_4O_{9-y} . Il existe trois polymorphes U_4O_9 nommés α , β et

γ dont les domaines d'existence dépendent de la température. Seule la structure de la phase β - U_4O_9 est bien connue. Cette phase cristalline adopte une structure cubique à faces centrées et appartient au groupe d'espace $I\bar{4}3d$. Elle possède une maille élémentaire composée de $(4 \times 4 \times 4)$ mailles fluorines dans laquelle sont insérés douze cuboctaèdres (un cuboctaèdre est présenté en Figure 1.11). La valence de l'ion uranium dans U_4O_9 est de 4,5 en moyenne ce qui correspond à une composition de 50 % d' U^{4+} et 50 % d' U^{5+} . La taille de l'ion diminuant avec une augmentation de sa charge, on observe une contraction du paramètre de maille (5,441 Å) par rapport à UO_2 (Allen & Holmes, 1995).

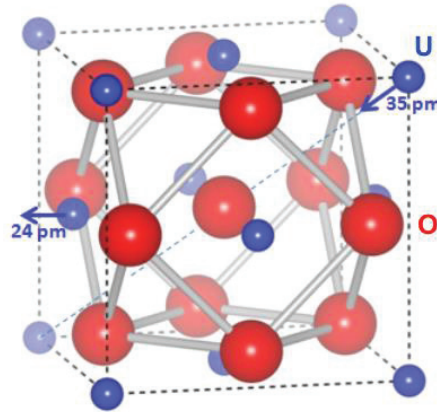


Figure 1.11 : Cuboctaèdre composant la maille U_4O_9 .

On distinguerait 4 comportements distincts de la maille UO_2 en fonction du domaine de surstœchiométrie (Elorrieta *et al.*, 2016; He *et al.*, 2010) :

- Pour $x < 0,05$: le paramètre de maille se contracte alors que les atomes d'oxygène commencent à se placer en position interstitielle.
- Entre 0,05 et 0,11 : la concentration en interstitiels d'oxygène est importante et une réorganisation des atomes commence. Les atomes d'oxygène supplémentaires se placent en position interstitielle O' selon l'axe (110) du cristal alors que les atomes d'oxygène de la maille sont déplacés en position interstitielle O'' selon l'axe (111) laissant ainsi deux lacunes (Willis, 1964). Cette configuration donne un défaut complexe ou cluster (2:2:2) visible en Figure 1.10.
- Entre 0,11 et 0,20 (0,15 – 0,23 selon He *et al.*) : les clusters de Willis se réorganisent pour former des clusters plus denses appelés cuboctaèdres qui permettent l'incorporation d'atomes d'oxygène supplémentaires.
- Entre 0,20 et 0,25 : Le paramètre de maille se contracte et le sous-réseau uranium commence à se déformer. Tous les oxygènes se sont réorganisés en clusters cuboctaédriques et une superstructure apparaît correspondant à la phase U_4O_{9-y} qui contient des lacunes O qui sont progressivement comblées.

Au-delà d'un ratio O/U de 2,25 apparaissent les phases U_3O_7 et U_3O_8 . De la même façon que les formes allotropiques d' U_4O_9 sont mal connues, l'arrangement exact des atomes dans la phase U_3O_7 n'est pas encore élucidé. La structure U_3O_7 est basée sur la structure fluorine dans laquelle viennent s'insérer des agrégats cuboctaédriques. Leur présence entraîne une déformation de la maille qui

devient quadratique avec comme paramètres de maille : ($a = 5,472 \text{ \AA}$, $c = 5,397 \text{ \AA}$) pour $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ et ($a = 5,363 \text{ \AA}$, $c = 5,531 \text{ \AA}$) pour $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ (Allen & Holmes, 1995). La formation de U_3O_7 et U_4O_9 crée une légère contraction du volume global.

U_3O_8 est de type orthorhombique et possède deux formes : $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ appartenant au groupe d'espace $C2mm$ et dont les paramètres de maille sont ($a = 6,71$; $b = 11,96$; $c = 4,14$) \AA et, $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ de groupe d'espace $Cmcm$ et de paramètres de maille ($a = 7,07$; $b = 11,45$; $c = 8,30$) \AA (Allen & Holmes, 1995). Cet oxyde contient en moyenne un atome d'uranium de valence +IV pour deux atomes d'uranium de valence +VI (Magnuson *et al.*, 2006). La formation d' U_3O_8 s'accompagne d'une diminution de la densité de l'oxyde de 23 % par rapport à UO_2 , correspondant à une augmentation du volume de 36 % (Kang *et al.*, 2007).

3.2. Mécanismes d'oxydation du combustible UO_2

La fission de l'uranium 235 et du plutonium 239 conduit à la libération de deux atomes d'oxygène par rupture de liaisons et à une augmentation du rapport O/U et peut donc être considérée comme un processus intrinsèquement oxydant. En réacteur, le dioxyde d'uranium stœchiométrique va donc peu à peu s'enrichir en oxygène et devenir sur-stœchiométrique. Or l'état d'oxydation du combustible affecte beaucoup ses propriétés et son comportement sous irradiation (p. ex. corrosion interne de la gaine, conductivité thermique, températures de fonctionnement, diffusion et taux de relâchement des produits de fission...).

L'oxydation du combustible peut être décrite par l'évolution de son potentiel oxygène $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ c'est-à-dire de la quantité d'oxygène dans la pastille via les variations de la pression partielle en oxygène P_{O_2} puisque :

$$\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

avec : R constante des gaz parfaits, T température en K.

Son évolution est complexe et dépend de la chimie des produits de fission qui vont être plus ou moins consommateurs d'oxygène en fonction de leur capacité à former des oxydes. Certains produits de fission n'en forment pas comme les gaz rares Kr ou Xe ou comme les métaux nobles dont le potentiel d'oxygène est au-dessus de celui du combustible (voir Figure 1.12). D'autre part, les principaux éléments formant des oxydes ont une valence moyenne plus faible que celle de l'uranium (IV) et vont donc se lier comparativement à moins d'atomes d'oxygène (Spino & Peerani, 2008). Le résultat est une augmentation globale du rapport O/U du combustible qu'il est délicat de prédire précisément pour des conditions d'irradiation et de températures données.

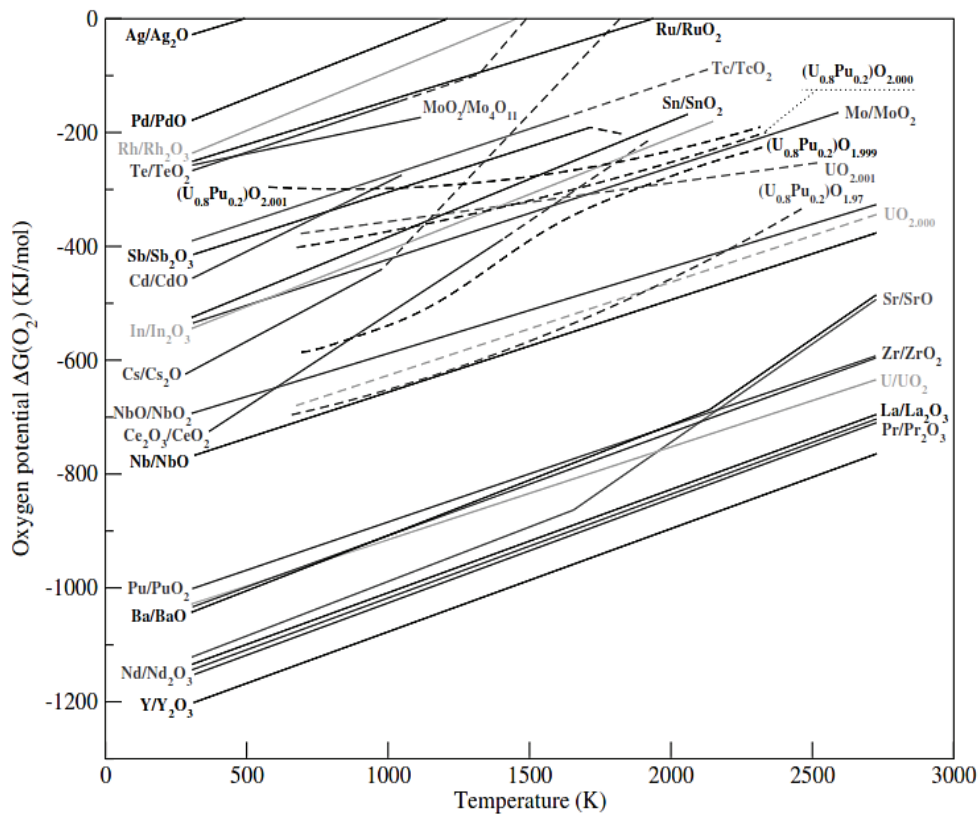


Figure 1.12 : Diagramme d'Ellingham des espèces présentes dans le combustible.

L'oxydation du dioxyde d'uranium peut être décrite comme une réaction en deux étapes :



Ces étapes d'oxydation ont été étudiées depuis des décennies, néanmoins un grand nombre de points restent encore à clarifier. La température et la pression sont deux des paramètres clés ayant un effet majeur sur l'oxydation d' UO_2 . Le comportement d' UO_2 en température est bien connu. Les différentes étapes d'oxydation en température sous pression atmosphérique constante et sous air (visibles en Figure 1.13) sont les suivantes (McEachern & Taylor, 1998) :

- En dessous de -130 °C, on observe l'adsorption chimique d'oxygène moléculaire à la surface de l' UO_2 . La réaction est rapide et possède une énergie d'activation très faible.
- Entre -130 °C et 100 °C, il y a formation d'une couche oxydée d' U_4O_9 de faible épaisseur (quelques nm) en raison de la faible diffusion de l'oxygène à ces températures.
- A partir de 100 °C et jusqu'à 250 °C, la diffusion de l'oxygène est suffisamment rapide pour entraîner une oxydation en profondeur de la matrice et l'apparition des phases U_3O_7 et U_4O_9 dans le *bulk*. Leur taux de formation est proportionnel à la racine carrée du temps (de forme parabolique).
- Au-delà de 250 °C commence à apparaître de l' U_3O_8 qui coexiste avec les intermédiaires U_3O_7 / U_4O_9 jusqu'à environ 350 °C, où U_3O_8 prédomine alors. Sa cinétique de réaction est de type sigmoïdal et suit un mécanisme de nucléation-croissance (Rousseau *et al.*, 2006).
- De 1100 °C à 1500 °C, U_3O_8 se décompose en oxydes ayant un ratio O/U moins important ($< 2,667$).

- A partir de 1500 °C, on observe la formation d' UO_{2+x} .

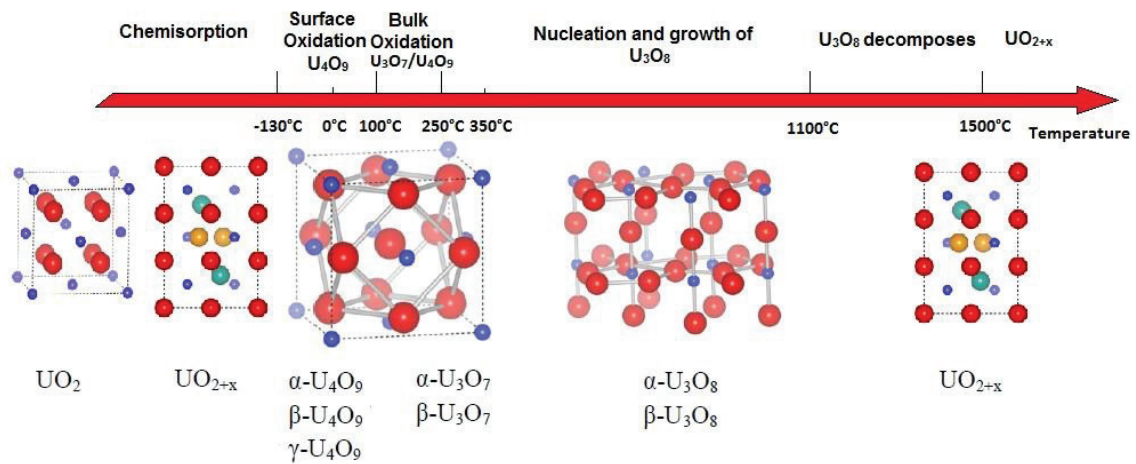


Figure 1.13 : Résumé des différentes formes allotropiques d'oxydes d'uranium en fonction de la température, à P_{atm} et sous air.

L'impact de la présence d'impuretés (produits de fission) a été étudié et semble retarder l'apparition des oxydes supérieurs U_3O_7 et U_3O_8 au profit d' U_4O_{9-y} via l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du combustible c'est-à-dire une stabilisation de la phase cubique (Kang *et al.*, 2007). La formation de la phase UO_{2+x} est le résultat de l'incorporation d'atomes d'oxygène supplémentaires en positions interstitielles et de l'oxydation concomitante des atomes d'uranium. La valence des atomes d'uranium passe de +IV à +V ou +VI selon les auteurs.

La formation d' UO_{2+x} dépend de la température et de la pression partielle en oxygène du combustible. De nombreuses études thermodynamiques ont été menées afin de comprendre le comportement du dioxyde d'uranium en fonction de ces deux facteurs et ont permis l'élaboration des diagrammes de phases du système O-U. Certains auteurs ont également établi des formulations (Higgs, 2006; Lindemer & Besmann, 1985), définies expérimentalement ou par modélisation, reliant la P_{O_2} à la température. On peut retenir de ces relations que l'écart à la stœchiométrie reste toujours faible malgré une importante augmentation du potentiel oxygène. Ainsi, Walker ou Spino (Spino & Peerani, 2008; Walker *et al.*, 2005) évaluent pour des taux de combustion allant jusqu'à 100 GWd/tU une déviation à la stœchiométrie maximale, x , de 0,005 en fonctionnement normal et Kleykamp estime que la variation du rapport O/M augmente de 0,0013 par % de taux de combustion (Kleykamp, 1979).

4. Cas particulier du comportement du molybdène dans le combustible UO_2

Dans les REP, le molybdène est l'un des produits de fission les plus abondamment produits. Il représente environ 6 % des fissions de l'uranium 235. Naturellement, il existe sept isotopes : ^{92}Mo (14,84 %) ; ^{94}Mo (9,25 %) ; ^{95}Mo (15,92 %) ; ^{96}Mo (16,68 %) ; ^{97}Mo (9,55 %) ; ^{98}Mo (24,13 %) ; ^{100}Mo (9,63 %). Parmi ses vingt-six isotopes radioactifs, on peut citer les deux ayant la durée de demi-vie la plus longue : le ^{93}Mo (demi-vie de 4 ans) et le ^{99}Mo ($t_{1/2}$ de 66 heures).

4.1. Comportement du Mo dans le combustible en fonctionnement normal

Parmi tous les produits de fission, le molybdène joue un rôle bien particulier dans la chimie du combustible. En effet, le potentiel oxygène du couple Mo/MoO₂ (environ -400 kJ/mol à 1200 K) est très proche du potentiel UO₂/UO_{2,001}. On trouve ainsi le molybdène à la fois sous forme métallique et sous forme d'oxydes dans le combustible irradié. Si l'on s'intéresse à la Figure 1.12 présentée précédemment, on constate que pour une sur-stœchiométrie x de 0,001, la formation de MoO₂ est favorisée à une température inférieure à 1500 K. En dessous de cette température, le molybdène s'oxyde donc préférentiellement au dioxyde d'uranium, retardant ainsi l'apparition de la phase sur-stœchiométrique. On dit que le molybdène joue le rôle de tampon d'oxydation d'UO₂ (Matzke, 1995). A faible pression partielle oxygène, le molybdène se trouve majoritairement sous sa forme métal (cf. Diagramme d'Ellingham, figure 1.12), dans des inclusions métalliques avec le technétium et les métaux nobles ruthénium, rhodium et palladium. Ces précipités métalliques blancs sont connus sous le nom de « white phase » et leur composition exacte dépend du rendement de fission, du ratio O/U, de la température et du taux de combustion. On note que la taille des inclusions est directement liée à la quantité de Mo présent (jusqu'à 30 % environ) et diminue pour des concentrations de molybdène décroissantes (Adachi *et al.*, 1988; Muromura *et al.*, 1988; Sato *et al.*, 1997). Du fait du potentiel du couple Mo/MoO₂, la concentration de Mo dans les inclusions diminue en cours d'irradiation lorsque le potentiel oxygène du combustible augmente. Pour des taux de combustion supérieurs à 10 % environ, une grande majorité du molybdène est oxydé mais il est important de noter que de larges fractions de molybdène persistent sous forme métallique (Spino & Peerani, 2008). Dans les réacteurs à neutrons rapides où il y a un fort gradient de température, on observe alors une forte concentration de Mo à l'interface pastille-gaine qui proviendrait de la migration des oxydes de molybdène vers les zones froides du combustible (Kleykamp *et al.*, 1985). Le molybdène peut former deux oxydes stables, MoO₂ et MoO₃, correspondant respectivement aux degrés d'oxydation (+IV) et (+VI). Ces espèces ont la particularité d'être plus volatiles que la phase métal ($T_{\text{éb}} \approx 1100$ °C contre 2600 °C). Le molybdène est donc très peu soluble dans l'UO₂, sa solubilité maximale à 1900 °C est inférieure à 0,002 % massique pour la phase métal et 0,006 % molaire pour l'oxyde MoO₂ (Kleykamp, 1985). On va donc le trouver préférentiellement aux joints de grains, dans les porosités ou en surface de pastille.

Le molybdène est connu pour interagir avec d'autres produits de fission, affecter leur forme chimique et donc éventuellement leur comportement en réacteur (volatilité, taux de relâchement). Le Mo formerait ainsi avec le Cs des molybdates de césium Cs₂MoO₄ (McFarlane *et al.*, 1996). Bien qu'admis, ce composé n'a jamais été observé expérimentalement dans le combustible des REP en fonctionnement normal contrairement à celui des Réacteur à Neutrons Rapides (Tourasse *et al.*, 1992).

Le Mo possède donc une chimie complexe, liée à ses nombreux états de valence, qui lui permet de former une grande variété de composés (oxydes de molybdène, inclusions métalliques ou oxydes ternaires...) qui vont avoir une influence capitale sur le potentiel oxygène de la matrice UO₂ et sur le comportement de produits de fission tels que le césium, le baryum ou le strontium. Le molybdène est donc un acteur essentiel de la sûreté des centrales et son comportement est un facteur déterminant du terme source généré par une situation accidentelle.

4.2. Le molybdène en conditions accidentelles

Tous les tests portant sur le relâchement du molybdène convergent vers la même conclusion : en conditions accidentelles, le comportement du molybdène est fortement dépendant de l'atmosphère environnante et de l'évolution du potentiel oxygène de la matrice combustible.

Les programmes de recherche analytiques ont permis de mettre en évidence le comportement singulier du molybdène. Deux tendances sont à noter : 1) l'augmentation du taux de relâchement de Mo est corrélée à l'élévation de la température ; 2) contrairement aux autres produits de fission semi-volatils (Ba par exemple), le relâchement du molybdène est favorisé par des conditions oxydantes. Les tests VI-3 et VI-5 du programme HI/VI ont été effectués dans des conditions expérimentales similaires, une température de 2700 K pour des taux de combustion respectifs de 44 et 42 GWd/tU, mais sous des atmosphères différentes. Dans le test VI-3, fait sous vapeur d'eau, le relâchement du molybdène était de 77 % contre seulement 2 % pour le test VI-5, réalisé sous atmosphère réductrice hydrogène (Lorenz & Osborne, 1995). La même tendance s'observe avec les tests HEVA et VERCORS. Dans le cas du programme VERCORS, les essais 4 et 5 ont été tous deux effectués à 2570 K sous H₂ pour le premier et sous un mélange de vapeur d'eau pour le second. D'après l'essai VERCORS 4, le taux de relâchement du Mo est d'environ 50 % sous atmosphère réductrice alors qu'il passe à plus de 90 % en conditions oxydantes pour l'essai VERCORS 5 (Pontillon & Ducros, 2010a). Le programme VEGA a également montré qu'une augmentation de la stœchiométrie du combustible favorisait le relâchement du Mo (Kudo *et al.*, 2005). D'autre part, ces tests montrent qu'à conditions équivalentes, une température plus élevée conduit à un taux de relâchement du Mo plus grand.

Des études ont également été menées afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du relâchement du molybdène. Le relâchement est mesuré lors de recuits après irradiation d'échantillons d'UO₂ soit par détection de rayonnements gamma (Mansouri & Olander, 1998; Prussin & Olander, 1995; Prussin *et al.*, 1988) soit par spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen (désorption thermique) (Colle *et al.*, 2006; Hiernaut *et al.*, 2008b). La plupart de ces auteurs discutent du modèle de relâchement le plus adapté au calcul des coefficients de diffusion, et on notera qu'aucun ne permet une description complète du comportement du Mo. Faute d'un modèle adéquat pour décrire le comportement des espèces semi- et peu-volatiles, le modèle de Booth¹² est généralement adopté par les auteurs pour évaluer les coefficients de diffusion des produits de fission. Prussin *et al.* ont mesuré le relâchement du molybdène dans l'UO₂ naturel et appauvri en fonction de la température (Prussin *et al.*, 1988) et du degré d'oxydation du combustible (Prussin & Olander, 1995). Le coefficient de diffusion *apparent* du molybdène, calculé à partir du modèle de Booth, est faible mais augmente pour des températures et degrés d'oxydation croissants. Ils estiment l'énergie d'activation de la diffusion du Mo dans UO₂ à 351 ± 24 kcal.mol⁻¹ ($15,2 \pm 1,0$ eV). Les mêmes tendances sont observées dans de nombreuses publications (Colle *et al.*, 2006; Hiernaut *et al.*, 2008b; Iglesias *et al.*, 1999; Mansouri & Olander, 1998). Mansouri et Olander évaluent cette énergie d'activation (Booth) dans UO_{2,08} à 32 kcal.mol⁻¹ (1,4 eV) et dans UO_{2,20} à 34 kcal.mol⁻¹ (1,5 eV). La diffusion du molybdène est donc favorisée par l'oxydation du dioxyde d'uranium. La formation des oxydes MoO₂ et MoO₃ augmente considérablement le relâchement du molybdène mais une fraction reste toujours dans le combustible, même si ce dernier s'oxyde fortement (formation d'U₃O₈). Cette

¹² Modèle créé pour le calcul des coefficients de diffusion de gaz de fission, simulant les microstructures d'un échantillon polycristallin à l'aide de sphères équivalentes indépendantes les unes des autres et communiquant avec l'extérieur (Booth, 1957).

fraction non relâchée correspond à du Mo présent dans les inclusions métalliques comme le montrent des observations MEB (Hiernaut *et al.*, 2008b).

Les essais VERCORS ont montré que le comportement du molybdène pouvait être associé à celui de différents produits de fission en fonction des conditions de recuit. Ainsi, sous conditions réductrices, la distribution du molybdène est associée à celle du ruthénium alors qu'en conditions oxydantes le molybdène est relâché quasiment en même temps que le césium. A haute température on retrouve ces deux produits de fission dans des zones de co-précipitation localisées à proximité de la zone d'émission des produits de fission (Pontillon & Ducros, 2010a). Ces zones pourraient correspondre à la formation de molybdate de césium Cs_2MoO_4 . Toutefois cet oxyde n'a jamais été directement observé, ce qui pourrait indiquer une forte volatilité ou une absence de formation dans le combustible.

Positionnement de l'étude

Nous avons vu que le Mo a un comportement complexe dans le combustible, du fait de sa grande réactivité chimique vis-à-vis de l'oxygène et de ses nombreuses interactions avec d'autres PF. Son impact sur la chimie d' UO_2 suscite de ce fait un vif intérêt. Ainsi, l'une des motivations de notre étude est de comprendre ce lien complexe entre la stœchiométrie du combustible et la chimie des produits de fission.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons entrepris d'étudier spécifiquement la migration du PF molybdène. Sa migration détermine en effet son aptitude à rejoindre les volumes libres de la matrice combustible et sa capacité à former des précipités dans les zones de forte ségrégation ou avec d'autres PF. Comprendre le comportement du molybdène dans des conditions normales de fonctionnement réacteur permet donc de connaître l'état initial de Mo avant une séquence accidentelle.

En situation accidentelle et même en réacteur, le combustible devient sur-stœchiométrique. Le comportement du molybdène est fortement dépendant de l'atmosphère environnante et de l'évolution du potentiel oxygène de la matrice combustible. Nous avons donc choisi, pour nous rapprocher des conditions réacteur, d'étudier le comportement du Mo dans UO_2 stœchiométrique ou légèrement sur-stœchiométrique.

Nous avons choisi l'implantation ionique comme méthode d'introduction de cet élément dans le matériau. Précisons qu'il s'agit d'un procédé hors-équilibre qui ne répond pas aux lois classiques de la thermodynamique. L'implantation ionique présente l'avantage de pouvoir contrôler finement le profil de concentration du Mo et a pour conséquence de générer la présence de défauts qui dépendent des conditions d'implantation et que l'on peut évaluer globalement au moyen du code de calcul SRIM. Nous avons implanté le Mo à deux fluences : 10^{16} at.cm⁻² et 10^{15} at.cm⁻² permettant d'obtenir des profils quasi-gaussiens dont la concentration maximale est respectivement de 1 et 0,1 %at. La première concentration permet de se rapprocher des conditions réacteur alors que la seconde permet de limiter le plus possible les effets d'interaction entre les atomes de Mo et ainsi la formation de précipités.

Contrairement à une approche classique qui consiste à mesurer des relâchements globaux d'espèces (méthode de Booth), l'originalité de notre étude expérimentale est basée sur la détermination des profils de concentration du Mo dans le matériau, obtenus grâce à l'utilisation de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Le suivi de l'évolution de ces profils en fonction des paramètres température et irradiation doit ainsi permettre de déterminer les principaux mécanismes de migration du Mo et d'en déduire, si possible, des coefficients de diffusion apparents.

Les paramètres variables de notre étude sont d'une part la température et d'autre part l'irradiation. Dans un premier temps, nous avons fait varier le paramètre température seul afin de caractériser la migration thermique du Mo. La température de 1600 °C a été choisie car elle est représentative des conditions incidentelles en réacteur. Dans un second temps, les effets de la température ont été couplés à ceux de l'irradiation. Dans un combustible irradié en réacteur, il est très difficile de différencier l'origine des dégâts d'irradiation principalement générés par les neutrons, les produits de fission et les noyaux de recul. Dans notre étude à caractère fondamental, nous avons pour objectif de découpler au maximum les effets d'irradiation. Pour ce faire, des

expériences d'irradiation ont été menées auprès de différentes installations en sélectionnant au mieux les ions et leurs énergies de manière à favoriser différents types d'endommagement. Ainsi, on distinguera les irradiations privilégiant les chocs balistiques, les excitations électroniques ou les régimes mixtes.

Nous avons cherché également à corrélérer l'évolution du Mo avec les modifications structurales du matériau lors des traitements thermiques et d'irradiation. Pour cela, des techniques de caractérisation complémentaires, principalement la spectroscopie Raman et la diffraction de rayons X, ont été mises en œuvre.

Parallèlement à l'étude expérimentale, des modélisations de structures électroniques par calculs *ab initio* ont été menées dans le but de déterminer les mécanismes d'incorporation et de migration du Mo dans UO_2 stœchiométrique et sur-stœchiométrique. Nous cherchons ainsi à évaluer les conséquences de différentes configurations de défauts sur les énergies d'incorporation et de solution du Mo. Les résultats obtenus seront mis en regard avec les résultats expérimentaux.

Notre étude étant maintenant positionnée, nous allons dans le deuxième chapitre décrire plus précisément la démarche adoptée pendant la thèse et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et structurales utilisées. La méthodologie adoptée pour le suivi des profils de concentration du molybdène par spectrométrie de masse d'ions secondaires sera en particulier détaillée.

Chapitre 2 : Méthodologie

Nous nous placerons dans les conditions les plus proches possibles de celles auxquelles est soumis le combustible UO_2 irradié lors d'une séquence accidentelle, c'est-à-dire principalement des hautes températures et des conditions oxydantes. Il a été montré que dans de telles conditions, un relâchement du molybdène hors du combustible est observé (Iglesias *et al.*, 1999; Lorenz & Osborne, 1995; Pontillon & Ducros, 2010b). Afin de se placer dans les conditions expérimentales adéquates, nous allons faire subir aux échantillons d' UO_2 des traitements thermiques, d'oxydation et/ou d'irradiation, en faisant varier systématiquement un ou deux paramètres d'étude. Le but est de comprendre la contribution de chaque paramètre sur le comportement du molybdène.

1. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale suivie lors de la thèse est la suivante :

- Dans un premier temps, des échantillons sont oxydés pour former de l' UO_{2+x} dont on comparera le comportement à celui obtenu avec de l'oxyde stœchiométrique.
- Du molybdène stable est ensuite introduit à différentes concentrations, en surface des échantillons UO_2 ou UO_{2+x} (sur environ 300 nm), par implantation ionique de façon à simuler sa production en réacteur. Le profil de concentration obtenu est de forme quasi-gaussienne.
- Les pastilles sont soumises à des traitements thermiques et/ou d'irradiation. Cette étape sert à induire une diffusion du Mo au sein de nos échantillons.

L'évolution des profils de concentration du molybdène est suivie par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). La technique SIMS est l'une des rares techniques permettant un suivi direct de l'évolution des profils d'implantation dans une matrice UO_2 . L'étude des processus de migration du Mo par SIMS permet de distinguer les mécanismes de diffusion, transport et relâchement d'après l'étude de l'évolution du profil initial comme schématisé en Figure 2.1.

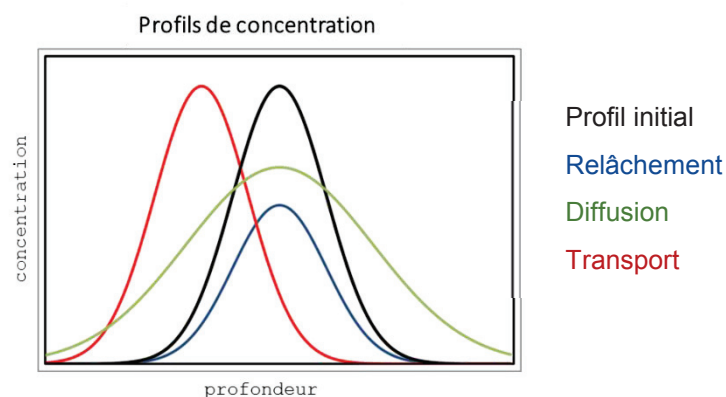


Figure 2.1: Illustration des trois processus de migration envisagés par évolution de profils de concentration.

Des techniques d'analyses complémentaires sont utilisées afin de caractériser la stœchiométrie de nos échantillons, l'endommagement du matériau et les évolutions chimiques du molybdène. Les changements structuraux de UO_2 et UO_{2+x} sont suivis à l'aide de la spectroscopie Raman, de la diffractométrie de rayons X, de la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS).

En parallèle, des modélisations par calculs *ab initio* sont effectuées. Elles permettent d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux par l'obtention des mécanismes d'incorporation et de migration du Mo et à caractériser la nature des liaisons formées au sein de la matrice UO_2 .

Le protocole expérimental est schématisé en Figure 2.2.

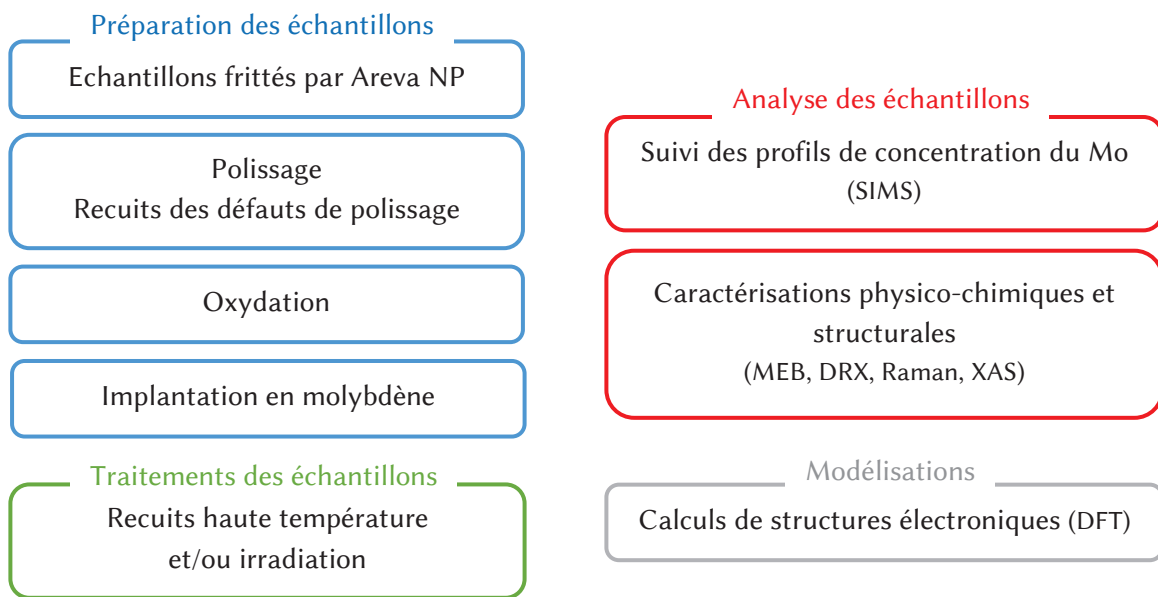


Figure 2.2 : Protocole expérimental de l'étude.

2. Préparation des échantillons d' UO_2

Cette partie présente la préparation des échantillons d' UO_2 . L'étape d'oxydation pour obtenir des échantillons d' UO_{2+x} est détaillée dans le chapitre 4.

2.1. Protocoles de fabrication

Tous les échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse sont des pastilles de dioxyde d'uranium appauvri en uranium 235 à hauteur de 0,25 %, fabriquées et fournies par AREVA NP. Ils appartiennent à deux lots nommés A et G qui diffèrent par leurs procédés de fabrication et leurs caractéristiques (géométrie, granulométrie...) comme présenté ci-après. Le lot G provient de la thèse de B. Marchand (Marchand, 2012) dont seulement une dizaine de pastilles n'avaient pas été utilisées. Des échantillons supplémentaires ont donc été fabriqués pour cette étude et constituent le lot A. La majeure partie des résultats présentés dans cette thèse ont donc été obtenus sur des pastilles du lot A mais quelques pastilles du lot G ont été utilisées lors l'étude.

Caractéristiques du lot G

Les pastilles du lot G présentent un diamètre de $7,7 \pm 0,1$ mm et une épaisseur de $2,0 \pm 0,1$ mm. Les caractéristiques « usine » de ces lots ont été décrites dans une note technique validée par C. Delafoy d'Areva (Delafoy, 2010) et certaines caractérisations sont données dans la thèse de B. Marchand (Marchand, 2012).

Ce lot a été fritté à 1780 °C pendant environ 2h30. Les caractérisations du fabricant ont montré que la taille de grains moyenne était de 22 μm et la masse volumique de $10,722 \text{ g.cm}^{-3}$, soit 97,827 % de la densité théorique de l' UO_2 ¹³, contre 95 % et 12 μm pour les pastilles utilisées en réacteur.

A noter que ce lot n'a reçu aucun ajout d'additif à la poudre UO_2 pendant sa fabrication tel qu'un porogène ou lubrifiant, contrairement aux pastilles réacteur.

Caractéristiques du lot A

Cent cinquante pastilles ont été fabriquées pour cette thèse et reçues en février 2016. Elles constituent le lot A. Elles mesurent environ $8,9 \pm 0,1$ mm de diamètre pour une épaisseur d' $1,7 \pm 0,2$ mm. Leur densité est de $10,69 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$, soit $97,54 \pm 0,49$ % de la densité théorique de l' UO_2 , et a été déterminée par pesée hydrostatique¹⁴.

Les pastilles ont été frittées à 1750 °C sous atmosphère d'hydrogène pendant 5 h avec une pression allant de 100 à 300 Pa. Du stéarate d'aluminium a été ajouté à la poudre UO_2 à hauteur de 0,2 % massique. Cet additif sert de lubrifiant lors de la presse des pastilles alors que l'aluminium résiduel après recuit permet un contrôle de la taille des grains de la matrice UO_2 . L'évaluation de la taille des grains (lot A et G) sera présentée en détails dans le paragraphe 2.5. Celle-ci a été évaluée expérimentalement à 11 μm .

2.2. Polissage

Les échantillons ont ensuite été polis par la société PRIMEVerre (Montpellier) en suivant deux étapes successives sur une polisseuse rotative manuelle. Le détail des différentes étapes de polissage, du matériel et de la granulométrie utilisés est donné dans le Tableau 2.1. A l'issue du polissage, les échantillons sont plans et présentent une face polie miroir.

Tableau 2.1 : Protocoles de polissage des pastilles d' UO_2 utilisé par PRIMEVerre

Lot	Etape de polissage	Matériel de polissage	Granulométrie (μm)				
G	1 ^{ère} étape	Disques diamant	74	40	20	10	6
	2 ^{ème} étape	Drap doux et pâtes diamantées	3	1			
A	1 ^{ère} étape	Disques diamant	70	30	22	15	6
	2 ^{ème} étape	Draps durs et grains de diamants polycristallins en suspension	6 à 0,25				

¹³ La masse volumique théorique pour UO_2 étant égale à $10,96 \text{ g.cm}^{-3}$

¹⁴ Méthode de mesure de la masse volumique apparente (porosités ouvertes) se basant sur le principe de la poussée d'Archimède.

2.3. Recuits

Deux types de recuits sont effectués après le polissage des échantillons afin : 1) de supprimer les impuretés adsorbées à leur surface, 2) de guérir les défauts induits par le polissage. Les protocoles de recuits utilisés et présentés ci-après sont issus de la thèse de B. Marchand (Marchand, 2012).

2.3.1. Recuit de dégazage

Cette première étape de recuit permet d'éliminer les impuretés (gaz adsorbés) présentes dans les échantillons. Elle est effectuée sur un four tubulaire Pekly ETF 30-50/15-S à 1000 °C avec une rampe de montée en température de 2 °C.min⁻¹ et sous vide secondaire (10⁻⁷ mbar) pendant 10 heures. La rampe lente permet d'éviter une dégradation du vide lors du dégazage des impuretés.

A l'issue de ce recuit, les grains des pastilles sont révélés et observables par microscopie.

2.3.2. Recuit de guérison des défauts de polissage

Cette seconde étape sert à guérir les défauts créés au sein des échantillons lors de leur polissage et doit être effectuée à haute température. Matzke et Turos ont étudié par *Rutherford Backscattering Spectrometry* canalisée (RBS-C) la guérison de défauts de polissage pour différents protocoles de polissage et à différentes températures (jusqu'à 1400 °C). Ils concluent que la guérison des défauts est favorisée à 1400 °C mais qu'un gradient chimique peut alors se former dans les échantillons ce qui impose de contrôler d'autres paramètres tels que la pression partielle oxygène lors du recuit (Matzke & Turos, 1983).

Un four tubulaire haute température Nabertherm pouvant travailler sous atmosphère contrôlée est utilisé. Le four étant constitué d'un tube en alumine de grande pureté (99,9 % d'Al₂O₃) la composition de gaz ne doit pas être trop réductrice afin de ne pas endommager le tube. Souhaitant obtenir des échantillons d'UO₂ stœchiométriques, les diagrammes d'Ellingham permettent de définir les conditions idéales de recuit : des conditions réductrices pour UO₂ mais oxydantes pour Al₂O₃.

Les recuits sont effectués à 1600 °C pendant 4h, sous gaz Varigon 5 (Ar/H₂ - 95/5 %) avec des rampes de montée et descente en température de 300 °C.min⁻¹. Le four dispose de plusieurs pièges à oxygène et humidité en amont du tube de façon à assurer une composition d'air très pure contenant moins d'1 ppb d'O₂ et d'H₂O. Ces conditions légèrement réductrices permettent de s'assurer du maintien de la stœchiométrie de UO₂.

2.4. Implantation ionique en molybdène

Afin de simuler la présence du produit de fission molybdène dans le combustible en réacteur, le molybdène est introduit dans les échantillons d'UO₂ vierges par implantation ionique. Cette technique consiste à accélérer des atomes ionisés à une énergie de quelques centaines de keV vers la surface de l'échantillon cible. Les atomes dissipent leur énergie *via* des cascades de collisions en pénétrant dans l'échantillon et s'arrêtent à quelques centaines de nanomètres de la surface. Le chapitre 1 présente une description plus détaillée des interactions ion-matière.

2.4.1. Conditions d'implantation

Les implantations ont été réalisées sur l'implanteur IMIO400 de l'IPNL. Sa tension d'accélération maximale est de 400 kV, ce qui permet d'accélérer des ions monochargés jusqu'à une énergie de 400 keV. Le Mo⁺ a été implanté à une énergie de 400 keV à des fluences de 10¹⁵ à 10¹⁶ at.cm⁻². Les implantations ont été réalisées à température ambiante¹⁵ sous vide secondaire (< 5.10⁻⁶ mbar). L'isotope du molybdène sélectionné pour l'implantation est le ⁹⁵Mo car il s'agit d'un des isotopes stables les plus abondants (abondance de 15,92 %). Il aurait été possible d'implanter du Mo²⁺ mais avec des intensités beaucoup trop faibles, ce qui aurait conduit à des implantations trop longues pour les fluences d'intérêt.

Les profils d'implantation théoriques ont été modélisés à l'aide du logiciel SRIM (code SRIM2013[®]) (Ziegler *et al.*, 2010) qui permet de simuler par calculs de type Monte-Carlo les interactions des ions avec la matière. On détermine ainsi les pertes d'énergie électroniques et nucléaires de la matrice et, par calculs, le profil de concentration de l'ion implanté dans l'échantillon (équation (4)) ainsi que les défauts induits (équation (5)). Les valeurs de déplacements seuil des atomes d'oxygène et d'uranium ont été fixées à 20 et 40 eV respectivement (Soullard, 1985) et la densité de l'UO₂ fixée à 10,7, valeur moyenne de la densité des échantillons.

$$[\text{Mo}]_{\% \text{at}} = \frac{[\text{Mo}]_{\text{SRIM}} \times \Phi \times 100}{([\text{Mo}]_{\text{SRIM}} \times \Phi) + \left(\frac{x \times \rho \times N_A}{M} \right)} \quad (4)$$

[Mo]_{SRIM} : concentration de molybdène donnée par SRIM en at.cm⁻³/at.cm⁻²

Φ : fluence d'implantation en at.cm⁻²

x = 3 pour UO₂

ρ : masse volumique de la matrice (10,7 g.cm⁻³)

N_A : nombre d'Avogadro (6,022×10²³ mol⁻¹)

M : masse molaire de la matrice en g.mol⁻¹ (270 g.mol⁻¹)

$$N_{\text{dpa}} = \frac{N_{\text{SRIM}} \times \Phi \times M \times 10^8}{x \times \rho \times N_A} \quad (5)$$

N_{SRIM} : nombre total de défauts créés dans la matrice d'implantation donné par SRIM en lacunes/Å/ion incident

Pour une implantation d'ions ⁹⁵Mo⁺ de 400 keV à une fluence de 10¹⁶ at.cm⁻² dans UO₂, la simulation SRIM (visible en Figure 2.3) indique que le molybdène est réparti sur les 300 premiers nanomètres de l'échantillon. Sa distribution est de forme quasi-gaussienne avec une légère dissymétrie en fin de profil. Le maximum de la distribution indique une concentration en molybdène de 0,9 % atomique à une profondeur de 95 nm. D'autre part, l'implantation s'accompagne de la création d'une quarantaine de dpa au maximum de la distribution des défauts.

¹⁵ Le porte-échantillon de l'implanteur est refroidi par circulation d'eau lors de l'implantation pour prévenir tout échauffement.

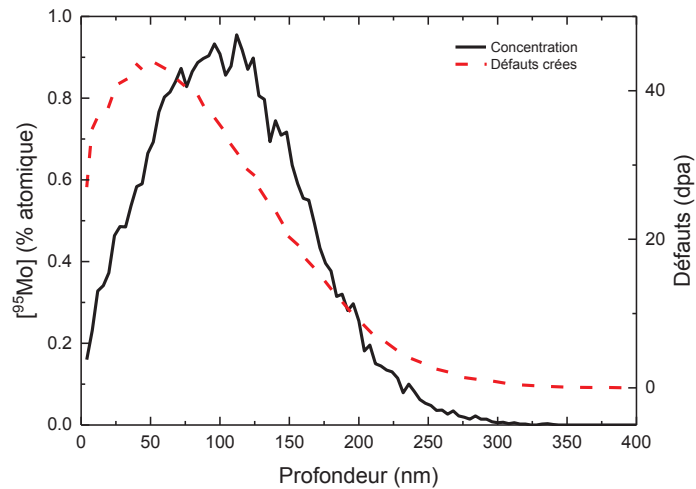


Figure 2.3 : Profil d'implantation calculé d'ions ^{95}Mo de 400 keV dans du dioxyde d'uranium pour une fluence de 10^{16} at.cm $^{-2}$, simulé à l'aide du logiciel SRIM.

2.4.2. Configuration des échantillons implantés sur le porte-échantillon

De façon à permettre une quantification des espèces analysées par SIMS, nous devons disposer d'échantillons implantés en Mo dont la fluence d'implantation est précisément connue. Or, lors de l'implantation, le balayage de la surface par les ions incidents peut induire de petites fluctuations de la fluence d'un échantillon à l'autre selon, notamment, son emplacement sur le porte-échantillon.

La masse atomique élevée de l'uranium limite les techniques d'analyse quantitatives non ou peu-destructives disponibles pour étudier la répartition et la concentration des éléments contenus dans la matrice UO_2 . Afin de pouvoir contrôler la fluence d'implantation, nous avons donc introduit des échantillons témoins en aluminium lors de chacune de nos implantations. Leurs positionnements sont alternés à ceux des pastilles d' UO_2 , comme visible sur la Figure 2.4, de manière à toujours avoir au moins un témoin à côté d'une pastille UO_2 . Chaque échantillon d'aluminium est ensuite analysé et, indirectement, nous permet de déterminer la concentration en Mo implanté dans le dioxyde d'uranium.

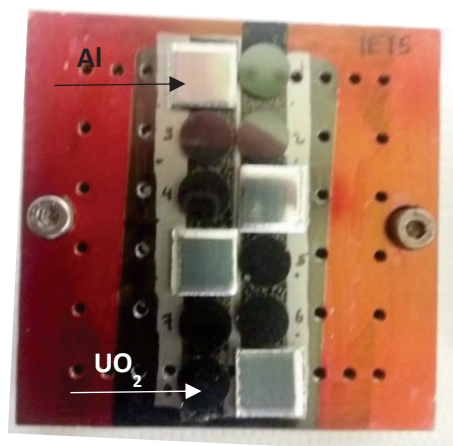


Figure 2.4 : Disposition des pastilles UO_2 et témoins d'Al sur le porte-échantillon de l'implanteur

L'aluminium, de masse atomique faible, présente en effet l'avantage de pouvoir être analysé par RBS. Cette méthode d'analyse permet d'obtenir la composition atomique d'un échantillon sur une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres. Elle est particulièrement adaptée à l'étude d'ions lourds dans une matrice légère et a donc été choisie pour l'analyse de nos témoins. Ces analyses sont réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.

Les analyses RBS sont effectuées avec des particules He^+ d'énergie incidente 1,5 MeV, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale de 25 nm tel que calculé par RESOLNRA (Mayer, 2008). Les profils expérimentaux de quatre témoins aluminium implantés simultanément en Mo à une fluence de $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ sont visibles en Figure 2.5. On constate que le signal du molybdène est bien séparé du signal de la matrice aluminium. Il se présente sous forme d'une gaussienne déformée comme prédit par les simulations SRIM. On distingue également le signal de l'oxygène dans le front de l'aluminium correspondant à un oxyde de surface d'une épaisseur inférieure à 50 nm.

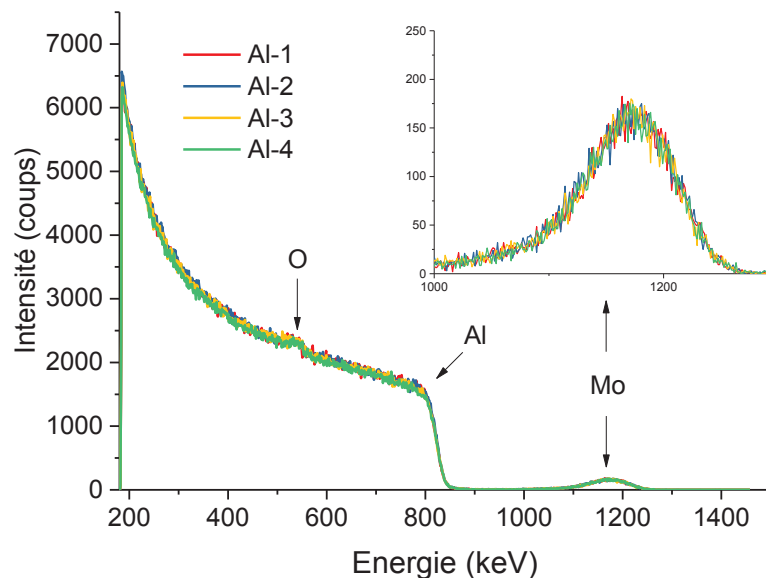


Figure 2.5 : Spectres RBS de quatre témoins aluminium implantés en ^{95}Mo de 400 keV à une fluence de $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$. A droite : zoom sur le pic du molybdène.

Les données RBS sont ensuite analysées avec le logiciel SIMNRA (Mayer, 1997), où le spectre expérimental est comparé à un spectre ajusté. Ce dernier s'obtient en fixant les paramètres d'expérience (nature et énergie des ions incidents, géométrie de détection...) et en construisant le spectre de l'échantillon analysé à l'aide de couches successives d'épaisseur et de composition ajustables. Finalement, on obtient le profil de concentration en fonction de la profondeur de l'ion implanté (non présenté ici). On peut ensuite calculer la fluence de Mo dans l'échantillon.

Comme le montre la Figure 2.5, où les quatre spectres sont très similaires, l'implantation est généralement homogène sur l'ensemble du porte-échantillon. Toutefois des variations ont pu être observées sur les deux extrémités du porte-échantillon allant, dans le pire des cas, jusqu'à une erreur de 12 % sur la fluence. Ces résultats confirment la nécessité des témoins aluminium afin de s'assurer d'une bonne connaissance de la fluence d'implantation dans nos échantillons d' UO_2 .

2.5. Caractérisation de l'état de surface des échantillons par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images haute résolution de la surface d'échantillons. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons et à récolter les électrons réémis après interaction avec le matériau. Les électrons incidents perdent leur énergie par interactions multiples avec les atomes du matériau ce qui génère de nombreux phénomènes dont la diffusion, la production d'électrons secondaires ou de rayons X. Ces différents signaux peuvent tous former une image permettant d'accéder à différentes informations morphologiques ou chimiques dans l'échantillon.

Les clichés MEB ont été réalisés au Centre Technologique des Microstructures (CTμ) de Lyon sur un microscope FEI Quanta 250 ou MEB Zeiss Merlin compact. La tension d'accélération utilisée varie de 2 à 10 kV et la distance de travail de 10 à 21 mm, selon les analyses effectuées. Les valeurs sont visibles en bas de chaque image. Deux modes de détection ont été utilisés de manière complémentaire : le mode « électrons secondaires » qui permet d'obtenir un contraste topographique de la surface de l'échantillon et le mode « électrons rétrodiffusés » qui permet de mettre en évidence les variations de densité atomique en fonction de l'orientation cristalline.

Nous avons caractérisé l'état de surface des pastilles d' UO_2 à chacune de leurs étapes de préparation. La Figure 2.6 présente un échantillon avant polissage à gauche et après polissage et recuit de dégazage à droite. On constate l'amélioration de l'état de surface suite au polissage ainsi que le peu de défauts résiduels en surface.

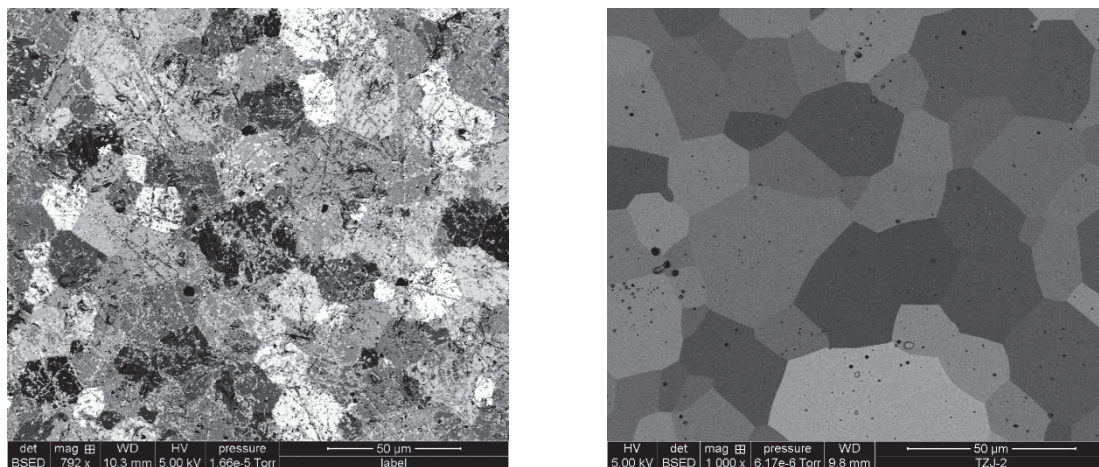


Figure 2.6 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une pastille avant polissage à gauche et après recuit de dégazage à droite, à l'échelle $\times 1000$.

L'impact du recuit de guérison des défauts de polissage et de l'implantation sur la microstructure de nos échantillons est visible en Figure 2.7. On remarque que les joints de grains sont maintenant visibles. Ils se sont creusés par rapport à la surface des grains. Certains grains présentent également un aspect strié, comme visible sur la partie droite du cliché à grossissement $\times 5000$, montrant que les grains sont sous contraintes. En revanche, aucune différence sur la taille moyenne de grains n'a été observée avant et après recuit des pastilles.

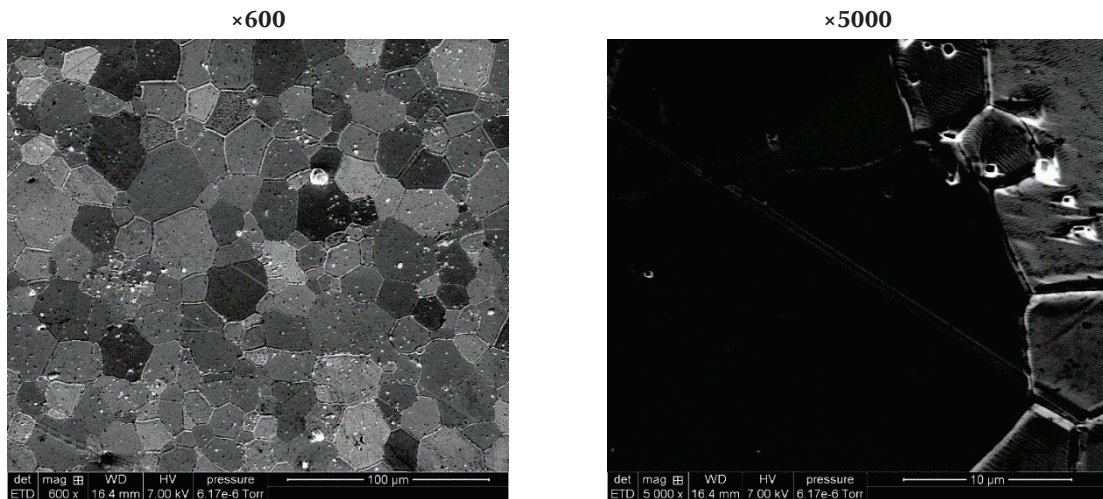


Figure 2.7: Clichés MEB en mode électrons secondaires de deux pastilles du lot A après recuit de guérison des défauts de polissage et implantation en molybdène de 400 keV à une fluence de a) 10^{15} at.cm⁻², grossissement $\times 600$; b) 10^{15} at.cm⁻², grossissement $\times 5000$.

La granulométrie des échantillons des deux lots a été étudiée à partir des clichés d'échantillons recuits à 1000 °C en utilisant le logiciel MagniSci. Un minimum de trois échantillons par lot a été utilisé pour cette analyse, permettant d'avoir une population de 1600 grains pour le lot A et 350 grains pour le lot G. La répartition des deux tailles des grains est visible en Figure 2.8.

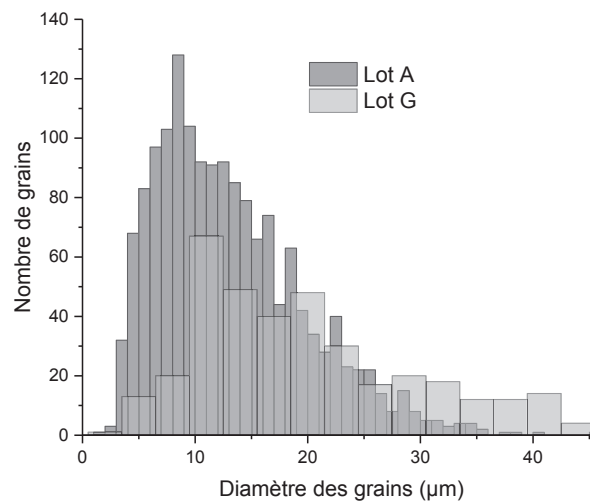


Figure 2.8 : Statistique sur la taille des grains des lots A et G obtenue à partir de clichés MEB.

Le lot A est constitué d'échantillons ayant une taille de grains moyenne de 11 µm avec un écart type de 5 µm. Cette taille est conforme à celle des pastilles utilisées en réacteur, en cohérence avec leur protocole de fabrication. Les échantillons du lot G présentent eux une distribution moyenne de grains centrée autour de 17 ± 8 µm. Les échantillons sont moins homogènes que ceux du lot A avec un plus grand nombre de grains de gros diamètre.

3. Traitements des échantillons implantés

3.1. Traitements thermiques

Afin d'étudier la migration thermique du molybdène dans le dioxyde d'uranium, des recuits haute température sont effectués. Il est nécessaire de ne pas dépasser la température de frittage des échantillons afin de ne pas modifier leurs caractéristiques (notamment faire croître les grains). Les échantillons du lot G ayant été frittés à 1780 °C et ceux du lot A à 1750 °C, nous ne dépasserons donc pas ces températures.

Nous disposons d'un four Nabertherm permettant des recuits jusqu'à 1700 °C. Nous avons choisi d'effectuer nos recuits à une température maximale de 1600 °C sous atmosphère soit réductrice Varigon 5 (5% H₂/Ar), soit neutre sous argon pour les échantillons sur-stœchiométriques. Afin de vérifier qu'aucune oxydation n'est induite par les recuits, des prises de masses avant et après recuits sont réalisées pour chacun des échantillons sur une microbalance Sartorius Cubis 6,6S (précision 10⁻⁶ g).

3.2. Irradiations

L'objectif des irradiations est de décorréler les différents types d'endommagement, excitations électroniques ou chocs balistiques, induits par les irradiations en réacteur. L'intérêt est double : étudier la diffusion du molybdène sous irradiation et les modifications structurales du dioxyde d'uranium induites par l'irradiation. Les échantillons ont été irradiés sur deux plateformes d'irradiation, ALTO à l'IPN d'Orsay et JANNuS Saclay permettant l'irradiation avec des ions de nature et d'énergie variables selon le type d'endommagement recherché. L'impact de la température a également été étudié grâce à l'utilisation de cellules d'irradiation équipées de systèmes chauffants.

3.2.1. Tandem de l'IPN d'Orsay

Des irradiations ont été effectuées sur le Tandem 15 MV de la plateforme ALTO de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Il s'agit d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff permettant la production d'une grande variété d'ions allant du proton jusqu'à l'or. Il est composé d'une source HICONEX 384 produisant des ions négatifs qui sont injectés dans la colonne accélératrice. Un système d'éplucheurs d'ions (ou strippers) composés de feuilles de carbone de quelques microns d'épaisseur transforme ensuite les ions négatifs en ions positifs au centre de la colonne. Le faisceau de cations est alors accéléré une seconde fois par le champ électrique de la colonne puis trié (sélection isotopique), focalisé et son énergie est ajustée à la sortie de la colonne par un secteur magnétique. Le faisceau est ensuite acheminé vers la cellule d'irradiation, fixée sur une des voies du Tandem.

Trois campagnes d'irradiations ont eu lieu en mai 2014, en juillet 2016 et en juillet 2017 sur la voie 410 de l'accélérateur. Nous avons utilisé des faisceaux d'ions lourds iode et soufre de haute énergie (jusqu'à 200 MeV) et d'un courant d'une centaine de nA. Au cours de l'irradiation, les éplucheurs s'épuisent, entraînant une diminution du courant du faisceau d'ions. Plusieurs cages de Faraday sont donc disposées le long de la trajectoire des ions afin de contrôler le courant au cours du temps. Des relevés de courant sont ainsi effectués toutes les dix minutes et permettent de connaître le flux et la fluence d'irradiation.

La cellule d'irradiation utilisée a été conçue et fabriquée à l'IPNL afin d'effectuer des irradiations en température. Elle est schématisée en Figure 2.9 a). Elle est constituée d'un porte-échantillon chauffant pouvant supporter deux cibles. Le chauffage est assuré par effet Joule par une résistance placée à l'arrière du porte-échantillon permettant d'atteindre une température maximale de 1000 °C. La température est contrôlée à l'arrière de l'échantillon par un thermocouple de type C et sur sa surface par un pyromètre bichromatique (IGAR 12-LO). Une pompe turbo-moléculaire intégrée dans la partie inférieure de la cellule permet de travailler sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar pendant les irradiations. Les échantillons sont maintenus en place par des pattes en molybdène sur un support en BN pyrolytique. Lors de chaque irradiation, une cible en alumine dopée en chrome d' $1 \mu\text{m}^2$ présentant des propriétés luminescentes sous faisceau d'ions est placée à côté de chaque cible UO_2 afin d'effectuer le réglage de la taille du faisceau aux dimensions de l'échantillon (voir photos en Figure 2.9 b)).

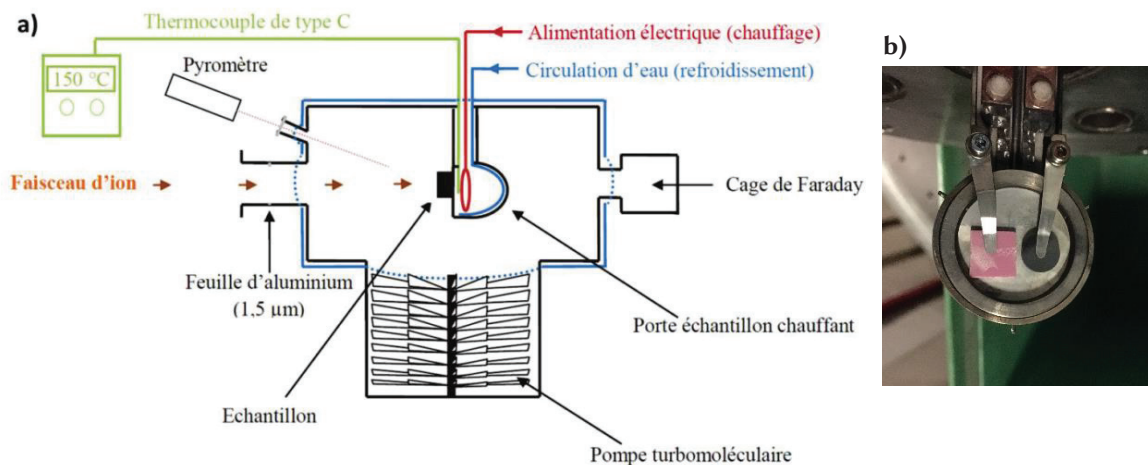


Figure 2.9 : a) Schéma de principe de la cellule d'irradiation. b) porte-échantillon sur lequel sont placées une pastille d' UO_2 (à droite) et l'alumine servant aux réglages du faisceau (à gauche).

3.2.2. JANNuS Saclay

La plateforme JANNuS Saclay (Beck *et al.*, 2015) permet de réaliser des irradiations multifaisceaux grâce à trois accélérateurs électrostatiques. Les différents faisceaux convergent vers une chambre d'irradiation, nommée chambre triple faisceau, équipée d'un système de chauffage permettant d'atteindre 850 °C. Nous avons réalisé nos irradiations sur les accélérateurs Epiméthée (Pelletron 3 MV) et Japet (Pelletron tandem 2 MV) de la plateforme.

Un porte-échantillon permettant l'irradiation simultanée de quatre cibles a été fabriqué pour ces expériences. Les échantillons sont placés dans des niches circulaires et couverts d'une feuille de molybdène sur leurs moitiés afin de les protéger de l'irradiation. On peut ainsi étudier à la fois l'effet de l'irradiation en température et celui de la température uniquement. Lors de nos irradiations, deux pastilles d' UO_2 étaient irradiées en même temps comme l'on peut le voir sur la Figure 2.10.

La température est contrôlée à l'arrière de chaque échantillon grâce à 4 thermocouples auxquels s'ajoute un thermocouple sur le porte-échantillon et un pyromètre pour mesurer la température de

surface. Le courant est mesuré par sept cages de Faraday toutes les dix minutes. Une campagne d'irradiation a été menée en juin 2017.

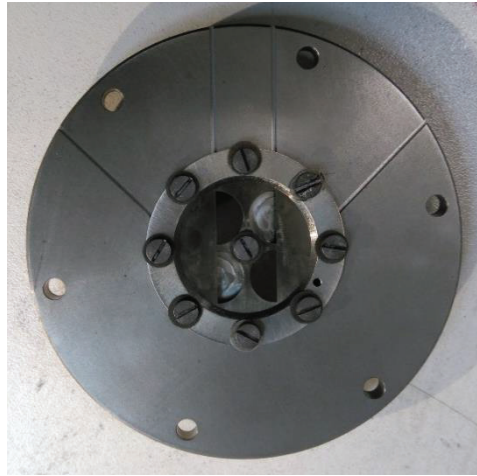


Figure 2.10 : Porte-échantillon utilisé à JANNuS Saclay avec deux échantillons d'UO₂ montés.

3.2.3. Conditions d'irradiation

Les conditions d'irradiation ont été choisies de manière à faire varier les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire du dioxyde d'uranium ainsi que la température d'irradiation, et mieux comprendre leurs contributions respectives sur les modifications structurales d'UO₂ et la migration du molybdène. Le tableau 2.2 réunit les différentes conditions d'irradiation utilisées pendant la thèse.

En ce qui concerne le paramètre température, les échantillons ont été chauffés pendant la majorité des irradiations à des températures de 600, 800 ou 1000 °C afin de simuler les températures typiquement atteintes dans les différentes localisations radiales d'une pastille combustible dans un REP. Elles correspondent respectivement aux températures atteintes au bord, milieu et centre des pastilles UO₂ en fonctionnement normal d'un réacteur. De plus, elles permettent de se placer autour des températures de migration des lacunes oxygène et uranium.

Notre second paramètre d'étude est le type d'endommagement induit par les irradiations dans les échantillons. La dernière colonne du tableau présente la vitesse des ions en MeV.u⁻¹. Ce paramètre permet de définir empiriquement le régime d'endommagement prédominant (Thomé *et al.*, 2012) : en dessous de 50 keV.u⁻¹, l'endommagement se fait majoritairement par chocs balistiques ; au-delà d'1 MeV.u⁻¹, les excitations électroniques prédominent ; entre les deux on se trouve en régime « mixte » où aucun des deux phénomènes ne peut être négligé.

Les irradiations favorisant l'endommagement balistique ont été réalisées avec des ions or de 6 MeV sur la plateforme JANNuS. Elles ont généré environ cinq dpa dans la zone d'implantation du Mo.

Les irradiations en régime électronique ont été effectuées au Tandem d'Orsay. Elles ont été réalisées avec des ions soufre de 100 MeV et iode de 200 MeV donnant lieu respectivement à des pouvoirs d'arrêt électroniques de 7 et 30 keV.nm⁻¹.

A titre d'illustration, l'évolution des pouvoirs d'arrêt pour des conditions d'irradiation en régime balistique et électronique est présenté en Figure 2.11.

Toutes les autres irradiations ont été réalisées en régime « mixte » avec des ions iodes de 60 MeV.

Nous souhaitons également étudier le seuil de formation de traces dans nos échantillons. Selon le modèle de la pointe thermique et les expériences de Wiss *et al.*, ce seuil se situe entre des pouvoirs d'arrêt électroniques de 18 et 22 keV.nm⁻¹ dans le dioxyde d'uranium (Wiss *et al.*, 1997). Nous avons donc choisi des conditions d'irradiation nous permettant de nous placer entre, au-dessus, et en dessous de ces valeurs. Les irradiations correspondantes ont toutes été réalisées au Tandem d'Orsay en utilisant des ions iodes d'énergie variables (de 60 à 200 MeV).

Nous avons également souhaité étudier la possibilité d'un effet synergique de l'endommagement balistique et des excitations électroniques en réalisant une irradiation double avec des ions or et tungstène de 6 et 36 MeV respectivement. L'impact des deux effets combinés est en effet supposé différent de la somme des deux effets étudiés individuellement (Toulemonde *et al.*, 2014). Ces irradiations sont donc à comparer avec celles réalisées en régime « mixte » et celles effectuées avec les ions or et tungstène seuls. Toutefois, un problème technique ayant entraîné l'interruption de l'irradiation par les ions tungstène, cette comparaison ne pourra être faite qu'avec les ions or.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la concentration en molybdène sur son comportement sous irradiation. Pour cela, une partie des expériences a été effectuée à la fois sur des échantillons implantés à 10¹⁵ et à 10¹⁶ at.cm⁻². Pour les irradiations à JANNuS, les deux types d'échantillons ont été irradiés simultanément grâce aux différentes niches du porte-échantillon. En revanche, le porte-échantillon du Tandem d'Orsay n'autorise l'irradiation que d'un seul échantillon par irradiation. Les mêmes paramètres d'expérience ont été appliqués pour les deux types d'échantillons pour les irradiations avec des iodes de 60 MeV. Les flux et fluences peuvent néanmoins fluctuer légèrement (< 10 %) entre les irradiations.

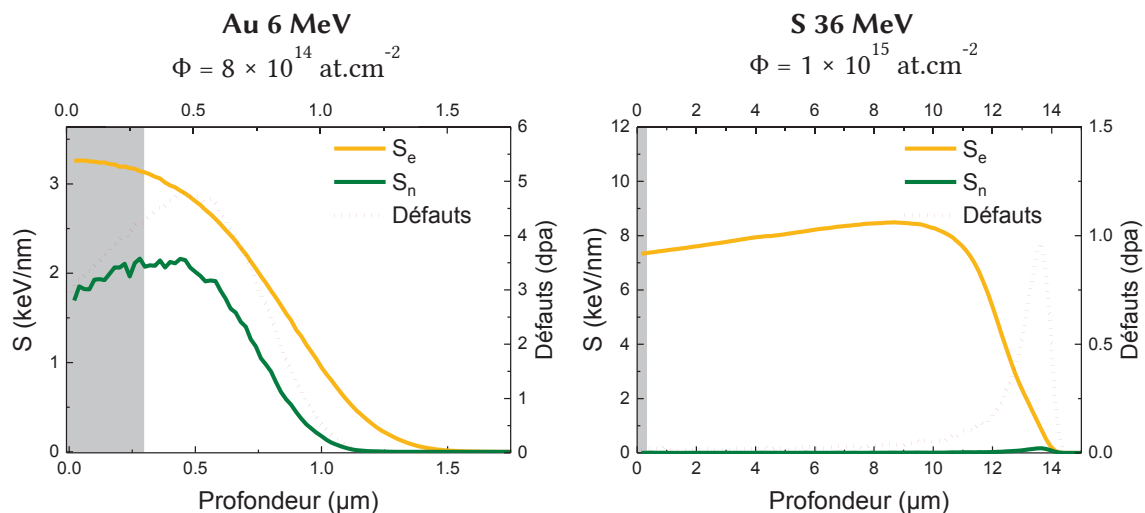


Figure 2.11 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour les irradiations avec des ions or de 6 MeV et soufre de 100 MeV. Les dpa induits par l'irradiation sont également indiqués. La zone grisée traduit l'emplacement du Mo implanté.

Tableau 2.2 : Récapitulatif des irradiations effectuées. La valeur des pouvoirs d'arrêt S_n et S_e a été prise dans la zone d'implantation du molybdène.

	Ions	Energie (MeV)	Température (°C)	Fluences (10^{15} at.cm $^{-2}$)	Flux (10^{11} at.cm $^{-2}$.s $^{-1}$)	Fluences Mo (at.cm $^{-2}$)	S_e (keV.nm $^{-1}$)	S_n (keV.nm $^{-1}$)	Vitesse (MeV.u $^{-1}$)
ALTO IPNO	^{127}I	60	600	3 – 10	1	10^{15} & 10^{16}	18	0,12	0,5
			1000						
		200	600	0,5 – 2	0,2	10^{15} & 10^{16}	30	0,06	1,6
			1000						
JANNuS	^{32}S	100	RT	1	1,5	10^{15}	7	> 0,01	3
			600						
	$^{184}\text{W}^*$	36	800	-	-	10^{15} & 10^{16}	12	3,6	0,2
Saclay	^{197}Au	6	800	0,8	0,45	10^{15} & 10^{16}	2	3,2	0,03
	$^{197}\text{Au} + ^{184}\text{W}$	6 36	800	0,8	0,45	10^{15} & 10^{16}	-	-	0,03 + 0,2

4. Caractérisations des échantillons

4.1. Profilométrie du molybdène par SIMS

4.1.1. Principe

L'analyse ionique par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) repose sur l'analyse en masse des ions secondaires pulvérisés d'une matrice par abrasion avec un faisceau d'ions primaires. Il s'agit donc d'une méthode destructive. Elle permet de remonter à la composition d'une matrice en fournissant des profils de concentration en fonction de la profondeur d'échantillon abrasé. Le tri en masse autorise également des analyses isotopiques et, en mode imagerie, le SIMS peut fournir des informations spatiales sur la répartition élémentaire dans les échantillons. Un schéma de principe de la technique est présenté en Figure 2.12.

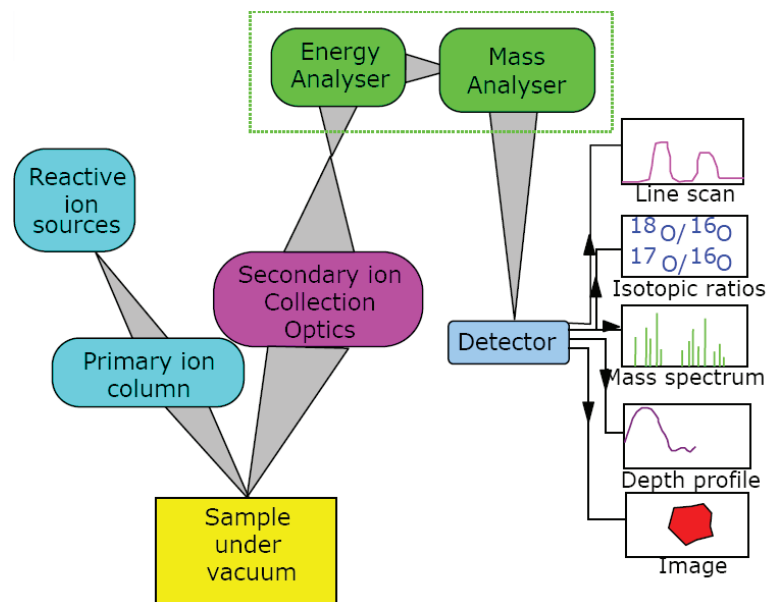


Figure 2.12 : Représentation schématique d'un analyseur SIMS.

L'appareil est généralement équipé de plusieurs sources d'ions primaires (typiquement des ions oxygène ou césium) qui sont filtrés puis focalisés et balayés sur la surface de l'échantillon dans la colonne d'ions primaires. Le balayage induit la formation d'un cratère et permet une abrasion homogène de la surface. La pulvérisation ionique résulte des cascades de collisions induites par les ions du faisceau primaire lors de leur implantation dans les premières couches de l'échantillon. Les atomes de recul alors émis vers la surface de l'échantillon conduisent à leur tour à l'éjection d'une partie des atomes de la surface dans la chambre d'analyse. Cette pulvérisation n'est possible que si les atomes de recul ont une énergie supérieure à l'énergie de liaison des atomes de surface. Le reste de l'énergie déposée par les ions primaires est, lui, dissipé par la création de défauts. Le rendement d'ionisation (ou de pulvérisation) d'un matériau dépendra de l'énergie de liaison de ses atomes

constitutifs ainsi que de la nature et de l'énergie des ions incidents, ce qui conditionnera la sensibilité de la technique. Celle-ci peut-être de l'ordre du ppm¹⁶, voire du ppb dans les cas favorables.

Une tension de quelques kV est appliquée à la surface de l'échantillon afin d'extraire les ions secondaires pulvérisés. Ils sont ensuite filtrés par un système optique (lentilles, diaphragme et fentes) dans une seconde colonne, de façon à ne collecter que les ions émis par la partie centrale du cratère (zone d'analyse). On s'affranchit ainsi des effets de bord des cratères où l'abrasion est moins homogène. Les ions sont acheminés vers un spectromètre de masse qui permet leur tri en énergie (secteur électrostatique) et en masse (secteur électromagnétique). Le signal résultant est collecté par le système de détection, composé d'une cage de Faraday ou d'un multiplicateur d'électrons, sélectionnés selon l'intensité du signal. La collection est séquentielle en SIMS statique¹⁷, c'est-à-dire que tous les ions pulvérisés ne sont pas détectés simultanément mais les uns après les autres (cycle d'analyse).

On obtient ainsi des chronogrammes qui correspondent au signal des ions pulvérisés en fonction du temps d'acquisition et qu'il faut ensuite convertir en échelle de profondeur et de concentration afin d'obtenir les profils de concentration du molybdène.

4.1.2. Conditions d'analyse SIMS

Des expériences SIMS ont été réalisées à l'Ecole des Mines de Fontainebleau par L. Raimbault sur un SIMS IMS 6f de CAMECA et à l'Institut Jean Lamour (Nancy) par D. Mangin sur un IMS 7f en utilisant un porte-échantillon rotatif ($v_{\text{rotation}} = 15 \text{ rpm}$).

Les diverses conditions d'analyse sont réunies dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3: Conditions expérimentales des analyses SIMS avec échantillon fixe en haut et avec rotation de l'échantillon en bas.

	Ions 1 ^{aires}	Tension 1 ^{aire} (kV)	Courant (nA)	Tension 2 ^{aire} (kV)	Fente en énergie (eV)	Taille des cratères (μm^2)	Zone analysée (μm)	m/ Δ m
Fontainebleau	O ₂ ⁺	11	75 - 90	4,5	50	150 x 150	33	500
Nancy	O ₂ ⁺	10	120	5	100	250 x 250	62	405

Pour chaque échantillon, un minimum de quatre cratères, répartis sur au moins deux zones de l'échantillon, est nécessaire de manière à s'assurer de la bonne homogénéité du signal. De plus, cela permet d'obtenir une bonne statistique sur nos profils qui, pour un même échantillon, sont moyennés entre eux.

¹⁶ Ppm = partie par million (10^{-6}) ; ppb = partie par billion (10^{-12})

¹⁷ SIMS utilisant un déflecteur magnétique. En opposition au SIMS dynamique, ou ToF-SIMS, qui utilise un spectromètre de masse à temps de vol (Time of Flight) et permet la détection de l'ensemble du spectre des ions émis au cours de l'analyse.

4.1.3. Utilisation d'un porte-échantillon rotatif

L'analyse SIMS des profils de molybdène dans le dioxyde d'uranium a permis de mettre en évidence deux phénomènes :

- L' UO_2 présente une pulvérisation différentielle en fonction de l'orientation des grains constituant la céramique. Il en résulte un signal détecté composé d'autant de signaux que d'orientations de grains différentes. En conséquence, la forme et l'aire des profils varient d'un cratère à l'autre (Marchand, 2012).
- Il existe une corrélation entre le signal du molybdène Mo^+ et celui de la matrice UO^+ . Le molybdène implanté à T_{amb} se trouve réparti de manière homogène dans les échantillons. Le signal du Mo dépend donc de la pulvérisation des grains et de leur orientation cristalline de la même façon que le signal de la matrice UO^+ .

Ces deux phénomènes sont très bien mis en évidence par des cartographies SIMS. La Figure 2.13 montre les cartographies obtenues à partir des signaux de la matrice (UO^+) à gauche et de celui du molybdène tel qu'implanté (Mo^+) à droite. L'échelle de couleur correspond à l'intensité relative détectée : les zones jaunes sont très intenses alors que celles bleues foncées sont au contraire peu intenses. On y distingue bien les différents grains constituant l'échantillon en fonction de l'intensité du signal collecté, que ce soit pour le signal de la matrice (UO^+) ou celui du molybdène (Mo^+).

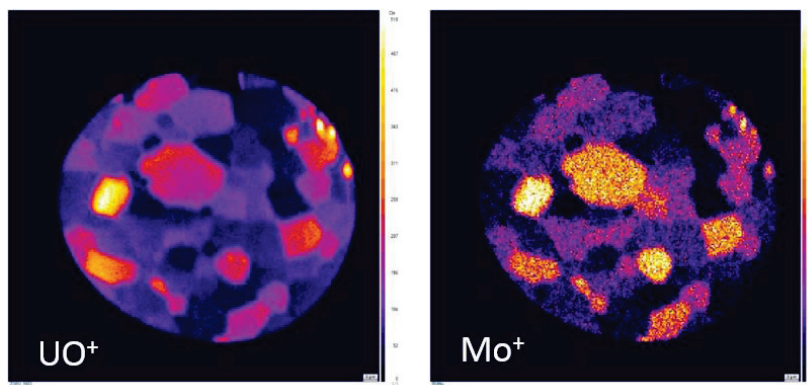


Figure 2.13: Cartographie SIMS d'une pastille d' UO_2 telle qu'implantée (fluence de 10^{16} $\text{Mo}\cdot\text{cm}^{-2}$). Suivi des signaux de la matrice $^{254}\text{UO}^+$ et du molybdène $^{95}\text{Mo}^+$.

La variation de rendement de pulvérisation en fonction de l'orientation cristalline des grains est un phénomène bien connu des analyses SIMS dans le dioxyde d'uranium (Desgranges & Pasquet, 2004; Hocking *et al.*, 1999). Elle devient réellement problématique lorsque la taille des grains de la matrice est du même ordre de grandeur que la zone d'analyse SIMS (de l'ordre de la dizaine de microns), c'est-à-dire lorsque la zone d'analyse comporte peu de grains (Marchand, 2012). C'est typiquement le cas de mes échantillons dont les tailles moyennes de grains ont été évaluées à 11 ou 17 μm selon le lot.

Afin de s'affranchir de ce problème, un logiciel de traitement des données SIMS nommé SDPA (SIMS Depth Profile Achievement) avait été élaboré par B. Marchand lors de sa thèse portant sur la migration du xénon dans UO_2 . Toutefois, ce logiciel ne prend pas en compte les corrélations existant entre le signal de la matrice et celui de l'espèce analysée car le xénon présente la particularité de s'ioniser à la surface des échantillons, indépendamment du signal des grains. Différents tests sur le logiciel ont confirmé qu'il n'était pas adapté à l'étude du molybdène.

Nous avons résolu ce problème expérimentalement en utilisant un porte-échantillon rotatif lors des analyses SIMS. Celui-ci permet de s'affranchir des problèmes d'abrasion préférentielle des grains en moyennant le signal détecté par rotation des échantillons à une vitesse constante. Afin de le vérifier, nous avons comparé, par interférométrie optique, les cratères obtenus avec et sans le porte-échantillon rotatif (Figure 2.14). L'échelle de couleur présentée à droite correspond à une échelle de profondeur. Les deux types de cratères se différencient très bien par leur forme : ils sont circulaires avec le porte-échantillon rotatif et carrés sans ce porte-échantillon. On constate également clairement l'abrasion préférentielle des grains d' UO_2 qui se différencie dans le fond des cratères carrés par leurs profondeurs variables. Le porte-échantillon rotatif permet donc bien d'obtenir l'effet de moyenne attendu, puisque le fond des cratères circulaires apparaît comme homogène.

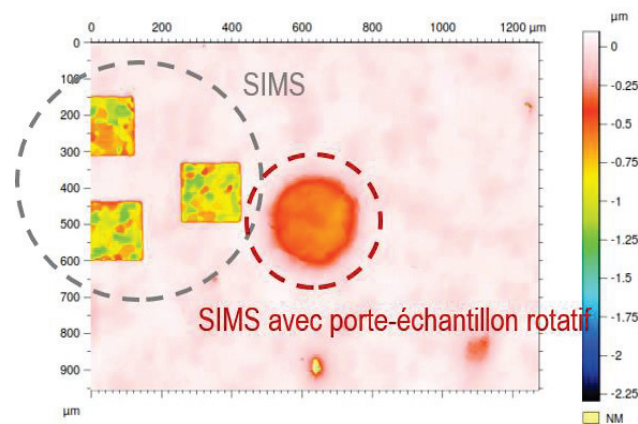


Figure 2.14: Interférogramme des cratères SIMS d'un échantillon d' UO_2 ayant été analysé par SIMS avec et sans porte-échantillon rotatif.

Les mesures par interférométrie ont également permis d'évaluer précisément les différences d'abrasion entre les deux méthodes SIMS, en mesurant les écarts de profondeur dans le fond de chacun des cratères (carrés et ronds). Cet écart est calculé en soustrayant la profondeur moyenne au fond des cratères de la profondeur maximale. On obtient pour le SIMS rotatif un écart de l'ordre de $0,01 \mu\text{m}$ avec la rotation contre $0,1 \mu\text{m}$ sans la rotation.

4.1.4. Traitement des données

L'objectif est ici de présenter la démarche mise en place et utilisée pour la conversion des chronogrammes en profils de concentration. Les grandes étapes sont les suivantes. L'intensité du signal du molybdène est normalisée par rapport à celle de la matrice (signal UO^+) afin de s'affranchir des variations d'intensité du courant primaire. Puis, le temps d'abrasion est converti en profondeur grâce à la mesure de la profondeur du cratère. La conversion du signal Mo normalisé en concentration atomique nécessite la détermination du facteur RSF, caractéristique d'un élément donné dans un matériau donné. Ce facteur RSF a été déterminé à partir d'échantillons UO_2 implantés dans lesquels la concentration et la répartition en profondeur du molybdène sont connus. Il a ensuite été utilisé pour obtenir les profils de concentration de Mo dans les échantillons traités (irradiés et/ou chauffés à haute température).

4.1.4.1. Normalisation de l'intensité

Lors des analyses, l'intensité du courant primaire est susceptible de varier entre les différents cratères. Le signal brut du molybdène (en coups par seconde) n'est donc pas directement comparable d'une analyse à l'autre. Afin de s'affranchir de ces variations et permettre la comparaison, le signal du molybdène est normalisé sur celui de la matrice, censé être affecté de la même manière par les variations de courant.

Les signaux des différentes espèces suivies étant récoltés séquentiellement pendant l'analyse, il est nécessaire de les recaler à un même temps d'analyse afin de pouvoir effectuer la normalisation. Nous avons choisi de recaler tous les signaux sur ceux de la matrice $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ par extrapolation linéaire en utilisant l'équation (6) :

$$I_{\text{Mo ext}}^i = I_{\text{Mo}}^i + \left(\frac{t_{\text{UO}}^i - t_{\text{Mo}}^i}{t_{\text{cycle}}} \times (I_{\text{Mo}}^{i+1} - I_{\text{Mo}}^i) \right) \quad (6)$$

I_{Mo}^i intensité du Mo en coups/s lors du cycle d'analyse i ,

$\frac{t_{\text{UO}}^i - t_{\text{Mo}}^i}{t_{\text{cycle}}}$ est constant pour une même analyse,

t_{cycle} est le temps nécessaire à l'analyse de toutes les masses soit le temps d'un cycle d'analyse complet.

On normalise ensuite la quantité de molybdène abrasée sur celle de UO (équation (7)).

$$I_{\text{Mo norm}}^i = \frac{I_{\text{Mo ext}}^i}{I_{\text{UO}}^i} \quad (7)$$

4.1.4.2. Calcul de la vitesse d'abrasion

La seconde étape du traitement est la conversion de l'échelle de temps en échelle de profondeur. On utilise pour cela la vitesse d'abrasion des cratères, déduite du temps d'acquisition des chronogrammes SIMS et de la profondeur de chaque cratère (équation (8)). Cette vitesse est supposée constante pour une seule et même analyse.

$$v = \frac{P}{t_f} \quad (8)$$

Avec v la vitesse d'abrasion en cm.s^{-1} , P la profondeur du cratère en cm et t_f le temps final de l'analyse SIMS en secondes.

La profondeur des cratères est directement mesurée par interférométrie optique. Les interférogrammes de nos cratères ont été réalisés au laboratoire LaMCoS de l'INSA de Lyon par P. Sainot sur un profilomètre optique FOGALE NANOTECH couplé à un système de microscopie interférométrique Microsurf 3D. Les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Mountain qui permet l'obtention du profil du cratère et la mesure de sa profondeur. L'interférogramme d'un cratère SIMS est montré en figure 2.15. Rappelons que l'échelle de couleur correspond à une échelle de profondeur. En dessous est présenté le profil en profondeur du cratère.

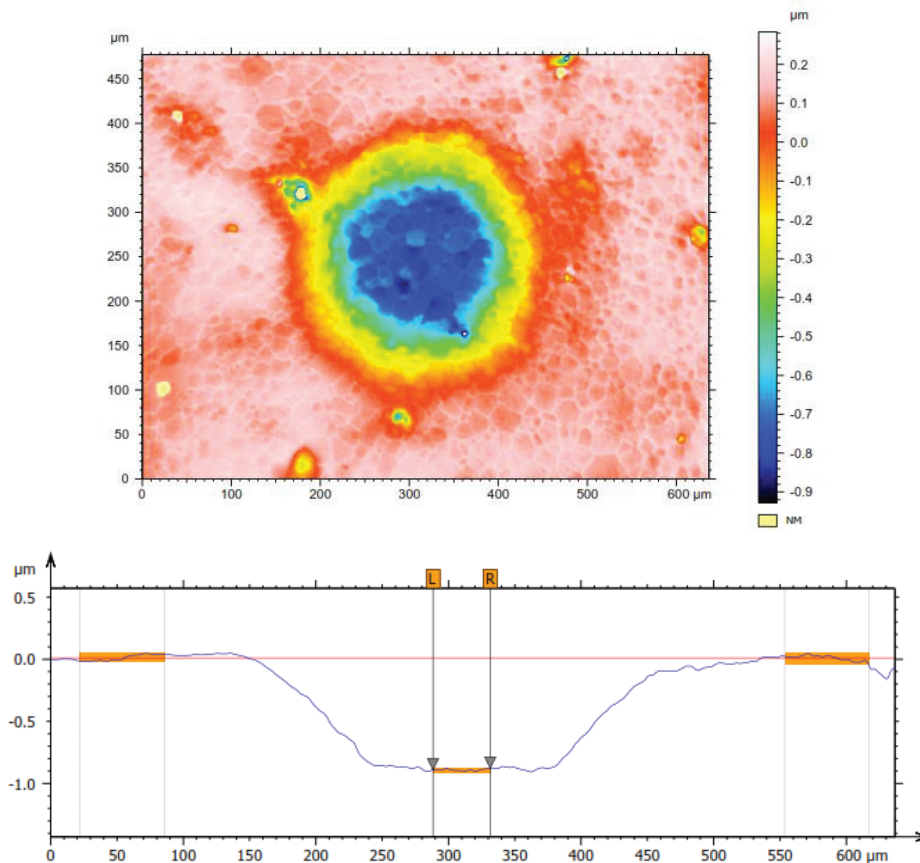


Figure 2.15 : En haut : Mesure interférométrique d'un cratère SIMS dans une pastille d' UO_2 . En bas : profil en profondeur du cratère

4.1.4.3. Calcul du Relative Sensitive Factor (RSF)

La conversion en concentration nécessite une calibration des mesures afin de quantifier le signal du molybdène. Nous avons pour cela utilisé la méthode du *Relative Sensitive Factor* (RSF) qui permet de définir une constante proportionnelle à la quantité de signal, pour un élément donné dans une matrice donnée (Wilson & Novak, 1991). Ce facteur RSF est donc différent pour des échantillons de dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique (Portier *et al.*, 2008). Cette méthode n'est d'autre part valable que lorsque la quantité implantée n'excède pas les 1 %at (Conshohocken, 2001), ce qui correspond à notre fluence d'implantation maximale.

Le RSF est déterminé pour chacune de nos campagnes d'analyses SIMS. En effet sa valeur peut varier en fonction des conditions d'analyse. Il est calculé sur la base d'échantillons tels qu'implantés, c'est-à-dire non traités, dont le profil d'implantation théorique est connu. Pour ces échantillons, le profil SIMS est ajusté sur le profil théorique. Le RSF est ensuite calculé en utilisant la formule (9) et s'exprime en at.cm^{-3} .

$$\text{RSF} = \frac{\overline{I_{\text{UO}}} \times \Phi}{\left(\sum I_{\text{Mo norm}}^i - (I_{\text{BF}} \times n)\right) \times t_{\text{cycle}} \times v} \quad (9)$$

Où Φ est la fluence d'implantation du Mo en at.cm^{-2} (valeur déterminée par RBS sur les échantillons d'Al)

$\overline{I_{\text{UO}}}$ désigne la valeur moyenne du signal UO^+

v correspond à la vitesse d'abrasion

I_{BF} est le bruit de fond du signal du molybdène (pris bien après le signal implanté et qui est de 10 coups/s en moyenne)

n = nombre de cycle d'analyse

Le tableau 2.4 réunit les valeurs du RSF et celles de la vitesse d'abrasion déterminées pour une même séance d'analyse à partir des cratères de six pastilles d' UO_2 telles qu'implantées à deux fluences de 10^{15} et 10^{16} at.cm^{-2} . On constate une bonne homogénéité des vitesses d'abrasion et du RSF, montrant une bonne reproductibilité de nos mesures SIMS et une réponse similaire de la matrice à l'abrasion.

Tableau 2.4 : Valeurs de la vitesse d'abrasion et du RSF obtenues lors d'une séance SIMS sur six pastilles de dioxyde d'uranium telles qu'implantées en molybdène.

	1	2	3	4	5	6	moyenne
v' (nm.s^{-1})	0,33	0,35	0,35	0,37	0,36	0,35	$0,35 \pm 0,01$
RSF ($\times 10^{22}$ at.cm^{-3})	3,9	4,5	4,4	4,7	4,2	4,3	$4,3 \pm 0,2$

4.1.4.4. Quantification du molybdène

On remonte finalement à la concentration de Mo grâce aux équations (10) et (11). On obtient ainsi des profils de concentration du molybdène en fonction de la profondeur de l'échantillon.

$$[\text{Mo}]_{(\text{at/cm}^3)} = \text{RSF} \times I_{\text{Mo norm}} \quad (10)$$

$$[\text{Mo}]_{(\% \text{ at})} = \frac{[\text{Mo}]_{(\text{at/cm}^3)} \times 100}{\frac{\Phi}{P} + \frac{xN_A \rho_{\text{UO}_2}}{M_{\text{UO}_2}}} \quad (11)$$

$I_{\text{Mo norm}}$: intensité normalisée

$x = 3$ pour UO_2

ρ : masse volumique de la matrice ($10,7 \text{ g.cm}^{-3}$)

N_A : nombre d'Avogadro

M : masse molaire de la matrice (270 g.mol^{-1})

4.1.5. Apport du porte-échantillon rotatif

Nous avons évalué l'effet de la rotation de l'échantillon sur les profils SIMS traités. Les profils de Mo implanté à une fluence de 10^{16} at.cm⁻² dans des échantillons d'UO₂ pour les deux types d'acquisition SIMS sont présentés en Figure 2.16, avec à gauche le profil SIMS avec porte-échantillon rotatif et à droite celui avec porte-échantillon fixe (« SIMS classique »). On constate tout d'abord que les profils sont très symétriques avec le porte-échantillon rotatif, ce qui signifie que la rotation permet bien de moyenniser les orientations cristallines. Dans le cas du SIMS classique, les différentes orientations cristallines fournissent chacune un signal qui, par convolution, entraînent une dissymétrie du profil, composé d'autant de gaussiennes que d'orientations cristallines. Si l'on s'intéresse à l'écart des profils par rapport au profil théorique SRIM, on trouve une erreur d'environ 50% sur la profondeur et de 10% sur la concentration pour le SIMS classique contre 7% et 9% pour le SIMS avec rotation. D'autre part si l'on mesure l'erreur sur l'aire des profils, c'est-à-dire sur la fluence d'implantation, on obtient 17% en SIMS classique et 3% avec le SIMS rotatif. On a donc une bonne reproductibilité des mesures lorsqu'il y a rotation de l'échantillon, permettant de moyenniser les différents profils d'un même échantillon. On observe également que la résolution en profondeur est de l'ordre de 15 nm avec le porte-échantillon rotatif.

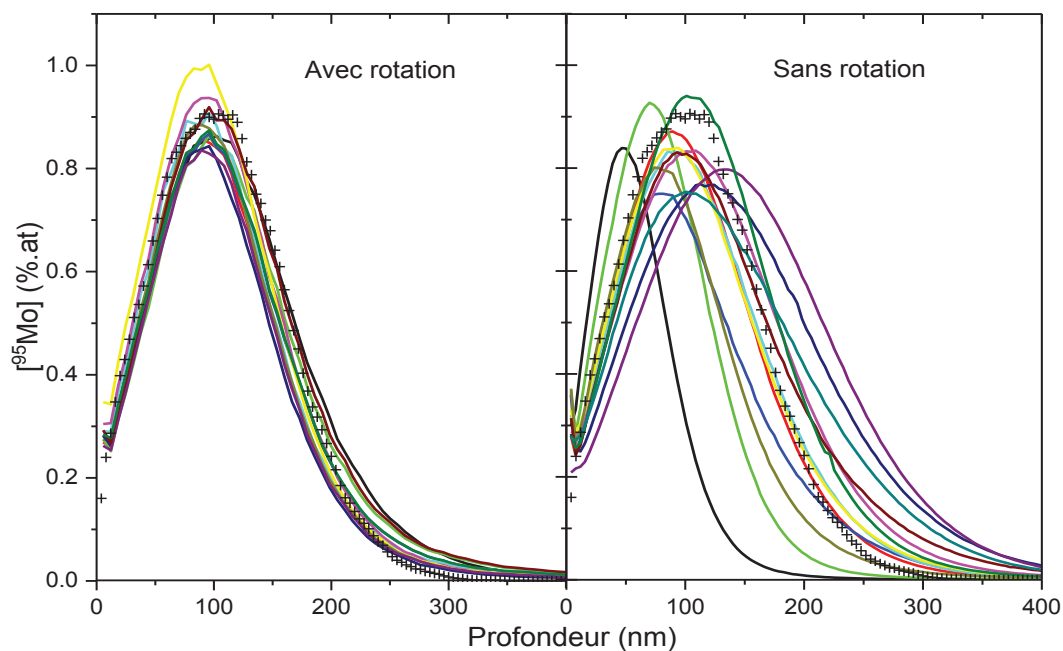


Figure 2.16: Profils SIMS de pastilles d'UO₂ telles qu'implantées en ⁹⁵Mo (E = 400 keV, fluence 10^{16} at.cm⁻²); à gauche avec porte-échantillon rotatif et à droite avec porte-échantillon fixe. Le profil SRIM (croix) est superposé aux profils SIMS.

Nous avons donc vérifié expérimentalement que le porte-échantillon rotatif permet de réduire efficacement l'effet d'abrasion préférentielle des grains. Toutes les analyses et résultats SIMS présentés par la suite ont été effectués avec rotation des échantillons.

Remarques générales

On peut tirer plusieurs informations des profils bruts des échantillons analysés par SIMS avec le porte-échantillon rotatif :

- Les aires brutes nous permettent rapidement d'estimer si du molybdène a été relâché lors du traitement des échantillons.
- La manière dont un échantillon répond à l'abrasion, c'est-à-dire sa vitesse d'abrasion avant traitement des données, donne des informations sur l'état d'endommagement de la matrice.
- Les quinze premiers nanomètres abrasés de l'échantillon, où l'intensité du signal est artificiellement forte en raison des variations de rugosités, du régime de pulvérisation ou d'une couche oxydée de surface, ont systématiquement été exclus du traitement de données. Cette zone fournit toutefois des informations puisque l'augmentation de l'intensité de cet artefact de surface est corrélé à l'augmentation de l'endommagement de nos échantillons.

4.2. Microspectroscopie Raman

4.2.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non-destructive se basant sur la diffusion inélastique de la lumière, c'est-à-dire sur le principe qu'un milieu modifie la fréquence de la lumière qui le traverse. Les atomes de la cible sont excités par une source monochromatique intense (laser) qui induit des transitions électroniques vers un niveau virtuel compris entre les bandes de valence et de conduction. Lors de sa désexcitation le matériau réémet un photon diffusé dont la fréquence est mesurée. Cette fréquence varie lorsque les vibrations du réseau atomique induisent une variation de la polarisabilité. La variation d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés permet alors de connaître les énergies de rotation et de vibration du réseau cristallin. C'est cette différence d'énergie qui constitue le spectre Raman et s'exprime généralement en nombre d'onde (cm^{-1}). On obtient alors un spectre caractéristique du matériau permettant de remonter à la structure de l'échantillon analysé (liaisons chimiques, phases...).

Le phénomène de diffusion ne concerne qu'une partie des photons incidents qui peuvent également être absorbés, transmis ou réfléchis par le matériau. Parmi les photons diffusés, une majorité est réémise à la même fréquence que l'excitatrice, on parle de diffusion élastique ou Rayleigh (Figure 2.17). La diffusion Raman ou inélastique ne concerne en fait qu'une infime partie des photons diffusés, soit un photon sur 10^8 photons émis. Deux cas de figures se distinguent : lorsque le photon perd de l'énergie, que sa fréquence est inférieure à celle de l'excitatrice, on parle de diffusion Stokes et, inversement, on parle de diffusion anti-Stokes lorsqu'il en gagne. L'intensité de la diffusion Raman est directement liée à l'état vibrationnel des atomes ou à la population de l'état électronique initial de l'atome. L'état fondamental de l'atome étant statistiquement plus peuplé que ses états excités (Bose-Einstein), l'intensité de la raie Stokes est supérieure à celle de la raie anti-Stokes. C'est donc sur la raie Stokes que se basent les analyses Raman.

Dans le dioxyde d'uranium, la technique est sensible à la création de défauts ponctuels induits par l'irradiation et l'oxydation et à l'apparition de nouvelles phases cristallographiques (p. ex. U_4O_9 ou U_3O_8) (Desgranges *et al.*, 2012; Guimbretière *et al.*, 2014; Jegou *et al.*, 2015). Elle nous permettra donc de caractériser les modifications microstructurales du dioxyde d'uranium induites par nos traitements.

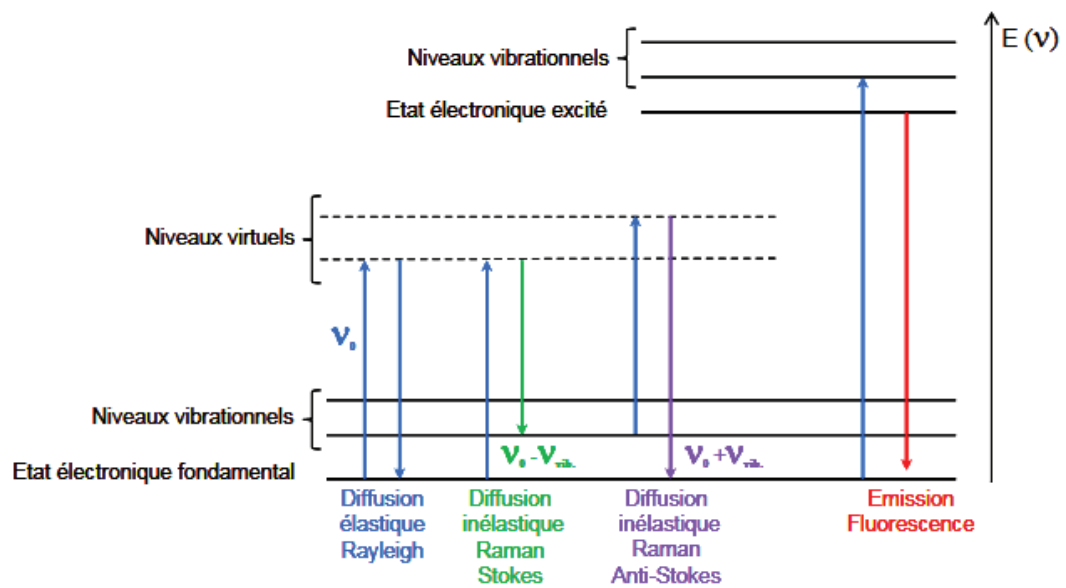


Figure 2.17 : Transitions électroniques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 est la fréquence du laser et ν_{vib} celle de vibration des atomes.

4.2.2. Conditions d'analyse et traitement de données

La majorité de nos analyses ont été réalisées au CEMHTI d'Orléans en collaboration avec P. Simon. Le spectromètre utilisé est un Renishaw InVia Reflex et le laser un Hélium-Néon de longueur d'onde 633 nm (rouge) réglé avec une puissance 10 à 13 mW et avec un objectif x50. Des cartographies de résolution $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ ont été acquises sur des surfaces d'échantillons suffisamment grandes pour couvrir un minimum de 5 grains. Elles permettent ainsi d'évaluer l'homogénéité des échantillons et de prendre en compte l'impact éventuel de l'orientation cristalline et des joints de grains.

Certaines analyses ont également été faites à l'IPNL sur un appareil Renishaw Invia Qontor. Les conditions d'analyse sont les mêmes que celles présentées ci-dessus.

Enfin, quelques analyses ont également été effectuées par G. Gutierrez dans le cadre des irradiations sur la plateforme JANNuS Saclay sur un appareil Renishaw Invia Reflex. Les analyses consistaient ici en des séries spectrales réalisées avec deux excitatrices laser de longueur d'onde 532 (Nd-YAG) et 633 cm^{-1} .

Toutes les analyses couvrent une gamme spectrale comprise au minimum entre 350 et 750 cm^{-1} . Les spectres ont été analysés en utilisant le programme Wire du fabricant Renishaw dans ses versions 3.4 et 4.4. Une analyse en composante principale a été réalisée afin d'extraire au mieux les informations des cartographies ainsi que des ajustements de l'ensemble des spectres de la cartographie. L'ensemble des « sets » de données est ainsi traité de manière unique. Les spectres sont ensuite moyennés entre eux de façon à s'affranchir des variations d'intensité du signal selon les grains analysés, et normalisés sur l'intensité de la bande la plus intense. Sauf mention, ce sont ces spectres qui seront présentés dans la thèse.

Les cartographies Raman permettent de donner des informations spatiales sur la composition ou l'endommagement d'un échantillon, et ainsi distinguer des inhomogénéités locales comme les

grains, joints de grains, amas... Grâce aux ajustements des spectres, il est possible de générer des images 2D montrant l'évolution des paramètres de fit (intensité, largeur des bandes Raman...) en fonction de l'emplacement sur l'échantillon. La résolution de l'image ainsi créée est égale à la résolution spatiale des spectres lors de l'acquisition de la cartographie, c'est-à-dire 1 à 2 μm dans notre cas.

Les modifications structurales induites par l'implantation ont été étudiées par comparaison des spectres Raman d'un échantillon vierge d' UO_2 et d'un échantillon tel qu'implanté en molybdène à une fluence de $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ (Figure 2.18). On constate tout d'abord la présence d'une bande fine et intense à 445 cm^{-1} . Elle correspond au mode T_{2g} caractéristique des structures fluorines. Elle est sensible à l'orientation cristalline des grains et au désordre dans l'échantillon. Sa diminution en intensité et son élargissement dans l'échantillon implanté traduit donc l'apparition d'un désordre local dans les échantillons. L'implantation ionique induit également l'apparition d'un massif entre 500 et 650 cm^{-1} . Il est constitué de trois bandes de défauts nommées U_1 , U_2 et U_3 centrées respectivement sur 527 , 575 et 635 cm^{-1} . Elles sont attribuées à un désordre local du sous-réseau oxygène (Guimbretière *et al.*, 2012) : la bande U_1 est généralement associée à une sous-stœchiométrie de la matrice, alors que la bande U_2 correspond à un mode LO autorisé par le désordre et la bande U_3 à une sur-stœchiométrie d'oxygène et la formation d' U_4O_9 . Dans notre cas, ces bandes indiquent un réarrangement local des atomes d'oxygène suite au bombardement ionique.

Une bande additionnelle caractéristique des joints de grains peut également être observée à 555 cm^{-1} dans les échantillons polycristallins.

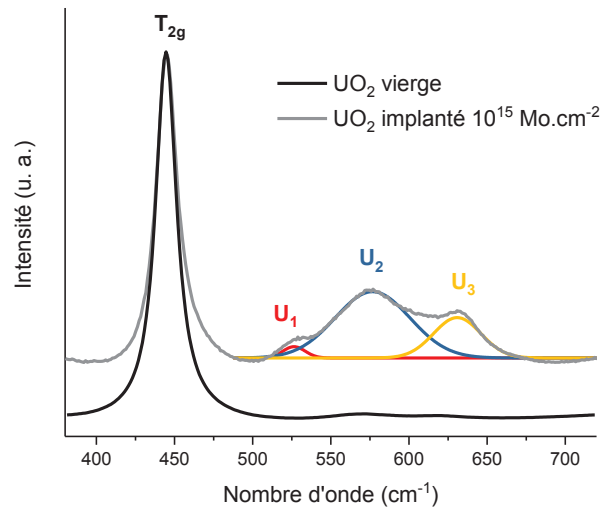


Figure 2.18 : Spectres Raman d'un échantillon d' UO_2 vierge et d'un échantillon implanté à une fluence de $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$.

4.3. Caractérisations par diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse non-destructive utilisée pour la caractérisation de structures cristallines. Elle consiste à bombarder un échantillon d'un faisceau de rayons X monochromatiques et à mesurer le rayonnement diffracté suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta ; n \in \mathbb{N} \quad (12)$$

Où λ est la longueur d'onde d'un faisceau de rayons X incident, θ l'angle de déviation entre le rayon X incident et celui diffracté et, d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans cristallographiques de l'espèce étudiée.

Elle permet ensuite de remonter au paramètre de maille de la structure cubique UO_2 en utilisant la relation (13).

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (13)$$

Les mesures de diffraction présentées dans l'étude ont été effectuées au Centre de diffractométrie de l'Université Claude Bernard Lyon 1, par Ruben Vera. L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 ADVANCE Brüker en configuration Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un porte-échantillon rotatif. La source de rayons X est une anode de cuivre dont seules les raies K_{α} ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,5443 \text{ \AA}$) sont utilisées grâce à un monochromateur. Le porte-échantillon effectuant une rotation pendant l'analyse, il n'y a pas de direction préférentielle des rayons X diffractés dans nos échantillons polycristallins.

Les diffractogrammes ont été analysés par le logiciel « FullProf_Suite » permettant l'affinement des données à partir de structures de référence, pouvant provenir des bases de données JCPDS. On peut ainsi obtenir des informations sur certaines propriétés microstructurales du matériau étudié grâce à la position des raies, leurs intensités et formes. La position angulaire des raies est liée par la loi de Bragg aux distances interréticulaires et donc au paramètre de maille de la structure. Ce paramètre permet donc de mettre en évidence l'apparition de différentes phases cristallographiques (p. ex. l'oxyde U_4O_9), ou de contraintes macroscopiques induisant une déformation du réseau comme la création de défauts ponctuels ou étendus. Les intensités relatives des raies fourniront des informations sur la quantité de phases lorsque l'échantillon est composé d'un mélange ou à des variations de la texture des échantillons (distribution des orientations). L'élargissement des raies comprend lui deux contributions liées à l'instrument de mesure et à l'échantillon. La largeur due à l'échantillon peut être liée à un certain nombre de paramètres dont une réduction de la taille des cristallites (domaines cohérents), à la présence de déformations élastiques microscopiques ou à des variations de compositions chimiques. Ce paramètre sera particulièrement sensible aux effets d'irradiation dans nos échantillons.

Il est possible d'observer un dédoublement des raies lié à l'émission par la source X des raies $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ du cuivre, correspondant aux transitions K_{LIII} et K_{LII} du cuivre et dont le rapport des probabilités est de 0,5. Chaque raie du diffractogramme est alors constituée d'un doublet dont le rapport d'intensité des deux contributions vaut également 0,5. Ce phénomène est d'autant plus visible aux grands angles.

Nous avons analysé un échantillon de dioxyde d'uranium vierge comme visible en Figure 2.19. On constate que l'on retrouve les raies caractéristiques du dioxyde d'uranium, indexées sur la figure avec les intensités relatives attendues. Un dédoublement des raies est également visible correspondant aux deux raies K_{α} du cuivre.

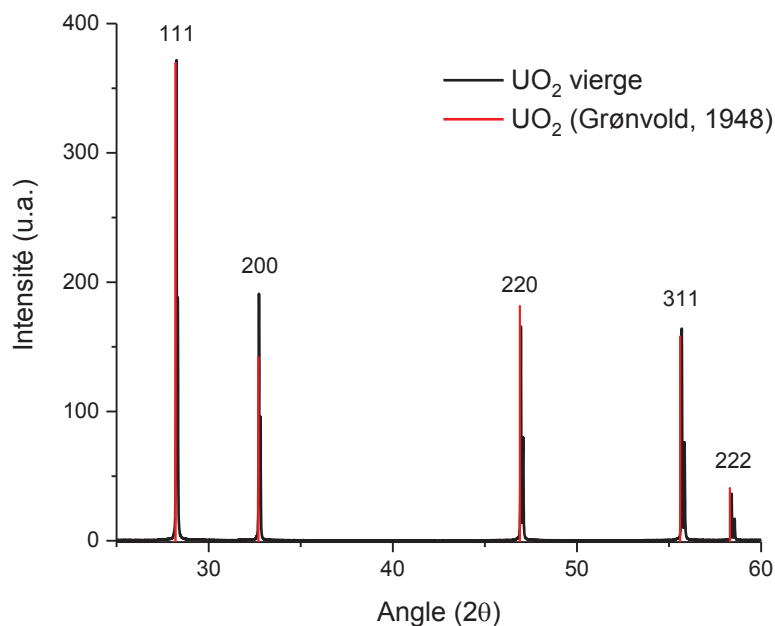


Figure 2.19 : Raies de diffraction indexées d'un échantillon d'UO₂ vierge comparées à celles, en rouge, issues d'une fiche JCPDS (travaux de Grønvold, 1948).

4.4. XAS

La spectroscopie d'absorption X (ou XAS pour *X-ray Absorption Spectroscopy*) permet d'étudier la structure d'un matériau via la caractérisation de l'environnement atomique local d'un atome de la matrice dit « absorbeur ». On peut connaître l'état électronique de l'atome étudié, la nature et le nombre d'atomes premiers voisins de l'atome absorbeur ainsi que les distances atomiques les séparant.

La méthode consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie d'un faisceau incident. Il y a absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbeur. On peut étudier deux parties du spectre d'absorption X : la partie XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), qui correspond au domaine d'énergie en dessous de 50 eV, et les oscillations lointaines, nommées EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), pour les énergies supérieures à 50 eV. Dans cette étude, nous avons utilisé l'EXAFS afin de caractériser l'environnement local autour des atomes d'uranium dans les échantillons d'UO_{2+x}.

Nous avons effectué nos analyses XAS sur la ligne ROBL de l'ESRF, au seuil L₃ de l'uranium (17166 eV) en mode de détection fluorescence (profondeur sondée ~ 8 μm). La calibration en énergie a été effectuée au seuil K d'une feuille d'yttrium métal (17038 eV). Chaque spectre est la moyenne obtenue à partir de 4 scans en énergie. Les ajustements ont été effectués en utilisant le logiciel Artemis (Ravel & Newville, 2005) pour un $\Delta k = 3-18 \text{ \AA}^{-1}$ et un $\Delta R = 1-7 \text{ \AA}$, en utilisant les fonctions phases et amplitudes obtenues à partir de la structure cristalline de UO₂ (Desgranges *et al.*, 2009).

5. Modélisation des défauts ponctuels par calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* permettent l'étude théorique de différentes propriétés électroniques et structurales d'un matériau (positionnement des atomes dans une structure cristalline, énergie d'incorporation de défauts ponctuels, valeurs des constantes élastiques...) à partir du calcul de sa structure électronique. Ils sont réalisés à partir des équations de la mécanique quantique, sans ajustement spécifique au système. Les méthodes *ab initio* utilisées dans cette étude sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont nous rappelons ici les grands principes. L'énergie exacte E_0 de l'état fondamental d'un système à N électrons est obtenue en calculant explicitement la fonction d'onde $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)$ associée en résolvant l'équation de Schrödinger dont l'hamiltonien à noyau fixé contient 4 opérateurs : l'énergie cinétique des électrons (\hat{T}_e), l'énergie potentielle d'attraction entre électrons et noyaux (\hat{V}_{en}), l'énergie potentielle d'interaction électrons-électrons (\hat{V}_{ee}) et l'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau (\hat{V}_{nn}). En pratique, ce genre de calcul (distribution de tous les électrons sur toutes les orbitales) n'est réalisable que pour de très petits systèmes car trop coûteux en temps de calcul. Hohenberg et Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) ont montré que le calcul de E_0 pouvait se réaliser si on connaissait la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$. On dit alors que l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental : $E_0 = E[n_0]$. Or, le théorème de Hohenberg-Kohn est valide seulement pour des électrons qui n'interagissent pas ($\hat{V}_{ee} = 0$). Ce sont Kohn et Sham (Kohn & Sham, 1965) qui vont formaliser la dépendance de l'énergie exacte du système E_0 en fonction notamment d'une fonctionnelle décrivant/approximant l'énergie d'échange-corrélation des électrons (LDA, GGA).

Dans le cadre de cette thèse, des cellules d'atomes simulant la structure UO_2 seront utilisées auxquelles seront éventuellement ajoutés, ou enlevés, des atomes afin de simuler la formation de défauts ponctuels. L'énergie totale du système considéré (avec ou sans défaut) est alors déterminée. Par comparaison de l'énergie de la structure parfaite à celle qui est « altérée », l'impact de la présence de défauts pourra être ainsi étudié. Cependant, ces énergies sont calculées à 0 K sans tenir compte des effets entropiques qui peuvent intervenir lors de nos études expérimentales.

5.1. Paramètres des calculs

Les calculs ont été effectués avec le code de calcul VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (Kresse & Furthmüller, 1996; Kresse & Hafner, 1994) dans sa version 5.4.1 en considérant des pseudo-potentiels de type PAW (*Projected Augmented Wave*) sur une base d'ondes planes (Blöchl, 1994; Kresse & Joubert, 1999). L'énergie de coupure utilisée pour tous nos calculs est de 520 eV. L'énergie d'échange-corrélation est décrite par la fonctionnelle PBE (Perdew *et al.*, 1996) qui appartient à la classe des fonctionnelles de l'approximation des gradients généralisés (GGA).

La DFT standard est connue pour sous-estimer les répulsions électrostatiques des électrons fortement corrélés, tels que les électrons 5f, ce qui conduit à décrire le dioxyde d'uranium comme un métal (pas de gap entre les bandes de valence et les bandes de conduction). Nous avons adopté la méthode GGA+U afin d'introduire un terme d'interaction coulombienne entre les orbitales corrélées (Anisimov *et al.*, 1991). Nous avons utilisé, dans ce modèle, les valeurs expérimentales des paramètres d'interaction coulombienne et d'échange entre les électrons 5f, $U = 4,50$ et $J = 0,54$ (Kotani & Ogasawara, 1993). Les calculs ont été réalisés en considérant l' UO_2 dans un état

antiferromagnétique de type AF2 et en tenant compte de la polarisation de spin mais sans couplage spin-orbite dont on sait qu'il ne modifie pas de manière significative les résultats, en tout cas à l'échelle de cette étude (Freyss 2017).

La convergence des calculs a été obtenue à volume constant avec relaxation des positions des atomes, puis avec relaxation des atomes et du volume. Le critère de convergence en énergie a été fixé à 10^{-3} eV. Cependant, avec la méthode GGA+U, il est possible que le calcul converge vers des états métastables. Il s'agit de minimums locaux d'énergie ne correspondant pas à l'état fondamental et qui ont pour conséquence la détermination d'une énergie de structure erronée. Nous mentionnerons ici plusieurs solutions existant pour pallier ce problème. La première consiste à contrôler les matrices d'occupation (OMC) en testant différents remplissages électroniques des orbitales corrélées 5f afin de déterminer celui menant à l'état de plus basse énergie (Amadon *et al.*, 2008; Jomard *et al.*, 2008). La deuxième solution est d'utiliser une méthode de type DFT+DMFT à la place de la DFT+U. On associe la DFT à une théorie dynamique de champ moyen ce qui permet de calculer de façon précise les corrélations électroniques locales pour un atome isolé dans le champ moyen des autres atomes. Ces solutions n'ont pu être utilisées dans cette étude car trop consommatrices en temps de calcul ou non implémentées dans VASP. D'autres méthodes plus anciennes du type « quasi-annealing » (Geng *et al.*, 2010) ou « U-Ramping » (Meredig *et al.*, 2010) existent aussi. Nous avons donc choisi de vérifier les convergences en utilisant plusieurs « boîtes » de différentes tailles (appelées supercellules) lorsqu'il y avait présomption de minimum local.

Les calculs ont été effectués en utilisant des supercellules constituées de quelques centaines d'atomes. Elles sont construites à partir d'une maille élémentaire UO_2 de 12 atomes qui est dupliquée dans les trois directions de l'espace. Le nombre d'atomes total de la cellule résultante dépendra du nombre de duplications effectuées, comme illustré en Figure 2.20.

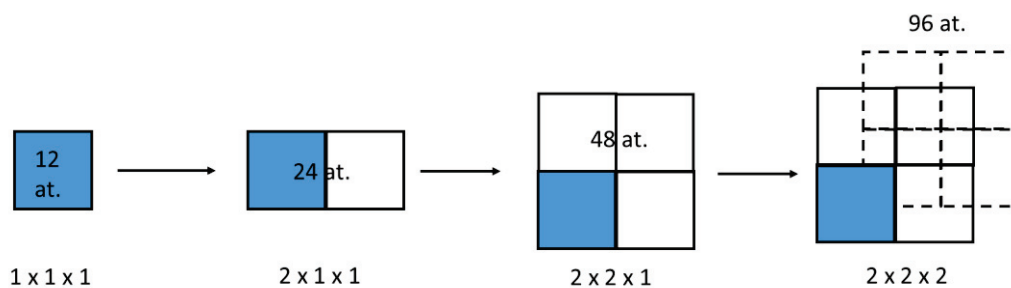


Figure 2.20 : Obtention des supercellules de calcul par duplication de la cellule élémentaire de 12 atomes.

La supercellule constitue alors notre cellule élémentaire dans laquelle pourront être introduits des défauts ponctuels ou des atomes de molybdène. Elle est ensuite dupliquée à l'infini dans toutes les directions de l'espace afin de simuler un solide cristallin. Les conditions de périodicité ont peu d'impact sur les cellules parfaites mais peuvent entraîner une interaction entre les défauts des différentes images du système à l'origine de biais lors des calculs. Pour limiter cette interaction, il est important de travailler sur des cellules élémentaires de grandes tailles, qui permettent de se rapprocher d'une dilution infinie. Fixer le volume permet aussi de s'affranchir dans une moindre mesure des effets de réplique de boîte. Le temps nécessaire pour les calculs est alors le facteur limitant.

Dans la littérature, la plupart des études se basent sur des boîtes constituées de 96 atomes. Elles s'avèrent suffisantes pour limiter les interactions lorsqu'un seul défaut est introduit dans la structure. En revanche, il a été montré que, dès la présence de deux défauts (paires de Frenkel), ces interactions ne sont plus négligeables pour les défauts uranium (Gupta, 2008). Parce que nous souhaitons simuler des amas de défauts ponctuels dans nos structures, nous avons choisi d'évaluer les tailles de supercellules les plus adaptées à leur modélisation. Nos ressources de calculs nous ont permis de travailler sur des supercellules UO_2 contenant jusqu'à 432 atomes. La liste des supercellules testées est fournie dans le Tableau 2.5. Il présente le nombre d'atomes total considéré, la grille de points k utilisée pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin¹⁸ et les énergies calculées pour une structure UO_2 parfaite dans chacune des supercellules.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des supercellules testées lors de la thèse et des énergies du système UO_2 parfait.

Nombre d'atomes	96	144	216	324	432
Nb de duplications dans les directions (x, y, z)	2x2x2	2x2x3	2x3x3	3x3x3	3x3x4
Grille de points-k	3x3x3	3x3x2	3x2x2	2x2x2	2x2x1
Énergie totale du système (eV)	-932,3127	-1398,4716	-2097,6981	-3146,5577	-4195,4233
Énergie par atome (eV)	-9,71159	-9,71161	-9,71157	-9,71160	-9,71163
Écart-type à la valeur moyenne (%)	$7,61 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$

La même énergie fondamentale du système doit théoriquement être trouvée quelle que soit la taille de la supercellule. On constate un très bon accord entre les différents résultats avec une erreur très faible de l'énergie par atome. Statistiquement, les supercellules carrées donnent des résultats en meilleure cohérence, bien que le très faible écart à la valeur moyenne semble indiquer qu'il est possible de comparer l'énergie des configurations symétriques et asymétriques.

Nous avons utilisé des boîtes d'atomes majoritairement de 96 ou 144 atomes pour les défauts simples (jusqu'à 3 défauts) et de 324 atomes pour les défauts les plus complexes.

5.2. Calculs de quelques propriétés du dioxyde d'uranium parfait

Dans cette partie, nous présenterons principalement les résultats obtenus dans des supercellules de 144 atomes, afin d'étudier l'impact de l'asymétrie du système sur la modélisation des propriétés

¹⁸ Equivalent de la maille élémentaire dans le réseau réciproque.

du dioxyde d'uranium. Le but est de déterminer si les supercellules rectangulaires sont viables pour nos calculs.

La structure du dioxyde d'uranium à l'équilibre a été déterminée en calculant l'énergie totale du système pour différents paramètres de maille. L'énergie a ensuite été ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan au troisième ordre qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis (équation (14)).

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ B'_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (14)$$

B_0 est le module de compressibilité et B'_0 sa dérivée, V est le volume de la maille et V_0 est le volume pour lequel l'énergie du système est à son minimum E_0 .

Deux séries de calculs ont été réalisées sur des supercellules de 96 et 144 atomes afin d'évaluer l'impact éventuel d'un système asymétrique sur la minimisation des calculs par VASP. Elles ont permis de remonter au paramètre de maille et module de compressibilité du système à l'équilibre, c'est-à-dire au minimum d'énergie. Quelle que soit la supercellule considérée, nous retrouvons les mêmes résultats, un paramètre de maille de 5,546 Å et un module de compressibilité de 189,5 GPa. Le Figure 2.21 compare les résultats obtenus sur la supercellule de 144 atomes avec ceux obtenus par l'équation de Birch-Murnaghan. L'utilisation de supercellules rectangulaires ne semble pas affecter la description des propriétés du dioxyde d'uranium.

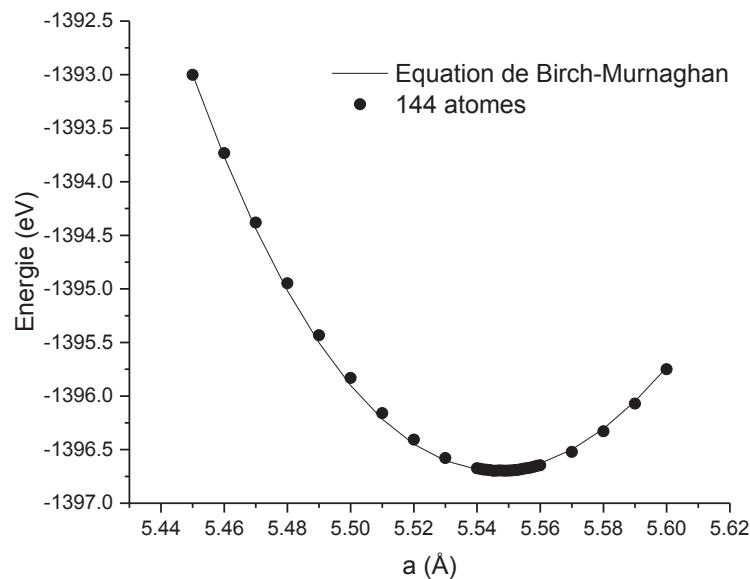


Figure 2.21 : Énergie du système en fonction du paramètre de maille ajustée sur l'équation de Birch-Murnaghan pour une supercellule de 144 atomes.

Ces résultats sont également en bon accord avec ceux de la littérature présentés dans le Tableau 2.6. Il est à noter que certaines de ces études trouvent un paramètre de maille différent selon la direction de l'axe Oz du cristal. Cette légère compression de la maille est liée à la relaxation de volume de la structure dans l'approximation antiferromagnétique qui modifie le groupe ponctuel de symétrie du site uranium. Notre paramètre de maille ayant été calculé par ajustement à l'équation

de Birch-Murnaghan nous imposons qu'il reste constant dans les trois directions de l'espace. Toutefois lorsque la cellule d' UO_2 parfait à 96 atomes est relaxée en volume, on constate une faible compression sur l'axe Oz.

Tableau 2.6 : Valeurs du paramètre de maille, module de compressibilité et largeur du gap du système UO_2 issues de la littérature ou de cette étude et réalisées dans l'approximation GGA+U.

Auteurs	Paramètre de maille (a ; b ; c) (Å)	B (GPa)	Gap (eV)
(Iwasawa <i>et al.</i> , 2006)	(5,52 ; 5,52 ; 5,47)	190	1,8
(Gupta, 2008)	(5,52 ; 5,52 ; 5,52)	209	1,8
(Geng <i>et al.</i> , 2008)	(5,55 ; 5,55 ; 5,55)	181	1,6
(Dorado, 2010)	(5,57 ; 5,57 ; 5,49)	194	2,3
(Vathonne, 2014)	(5,54 ; 5,54 ; 5,54)	193	2
Expériences (Idiri <i>et al.</i> , 2004; Killeen, 1980)	(5,47 ; 5,47 ; 5,47)	207	2,14
Notre étude	(5,55 ; 5,55 ; 5,55)	190	2,54

Le tableau compare également les valeurs du gap trouvées dans ces différentes études. Notre valeur est issue du graphique présenté en Figure 2.22 traçant l'évolution de la densité d'état pour une structure UO_2 à 144 atomes. Elle est supérieure à celle généralement calculée et évaluée expérimentalement à 2,14 eV. Toutefois, notons que cette valeur est très proche de celle de Dorado.

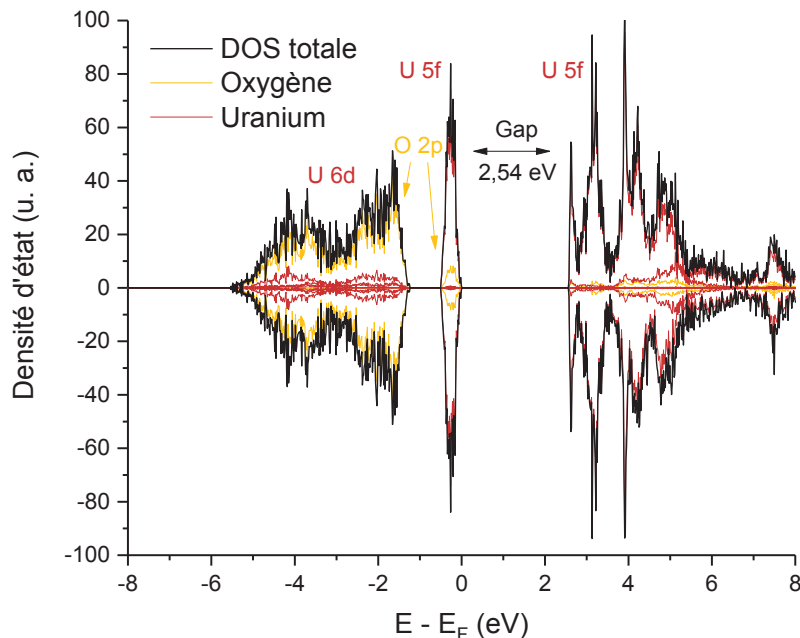


Figure 2.22 : Densité d'état électronique du dioxyde d'uranium calculée pour une supercellule de 144 atomes.

La figure 2.22 présente la distribution de densité d'état électronique des spins-up (valeurs positives) et des spins down (valeurs négatives). On peut noter une bonne symétrie entre spin-up et spin-down. Les différentes couleurs traduisent une projection sur les différentes orbitales : en rouge sur les orbitales de l'uranium et en jaune sur celles de l'oxygène. Ce sont les électrons 5f de l'uranium qui contribuent majoritairement aux bandes de conduction et de valence de part et d'autre du gap. Ceci correspond bien à la description d'un isolant de Mott-Hubbard f-f et est dû à l'ajout du terme de Hubbard dans l'approximation GGA+U qui a induit un éclatement des bandes f. La bande de conduction présente une largeur de 0,5 eV en dessous du niveau de Fermi. On observe également une bande large occupée par les électrons de l'orbitale 2p de l'oxygène à environ -1 eV.

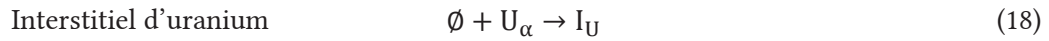
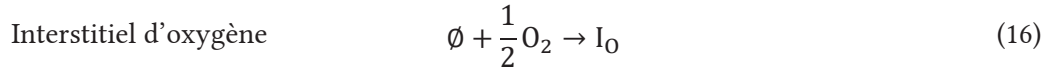
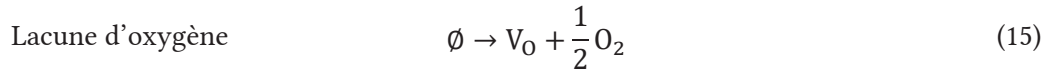
5.3. Calculs des énergies de formation des défauts ponctuels

Nous avons comparé ici deux méthodes de calculs des énergies de formation des défauts.

5.3.1. Approche classique

Les processus menant à la formation des défauts dans l' UO_2 peuvent être présentés sous forme d'équations de réaction où \emptyset correspond au cristal parfait :

Défauts extrinsèques



Défauts intrinsèques



Nous avons choisi de prendre comme état de référence pour les éléments uranium et oxygène dans leur état standard, la molécule de dioxygène et l'uranium α métal, composé de quatre U.

Les énergies de formation des défauts extrinsèques oxygène et uranium peuvent donc s'écrire selon les équations (23) et (24). Les défauts intrinsèques FP (paire de Frenkel) et S (Schottky) peuvent être calculés de deux manières selon que l'on considère des défauts isolés ou liés en utilisant les équations (25) à (28).

$$\text{Lacune, interstitiel oxygène} \quad E_{V_{\text{O}}, I_{\text{O}}}^{\text{F}} = E_{V_{\text{O}}, I_{\text{O}}}^{\text{N}\mp 1} - E^{\text{N}} \pm \frac{E_{\text{O}_2}}{2} \quad (23)$$

$$\text{Lacune, interstitiel uranium} \quad E_{V_{U,IU}}^F = E_{V_{U,IU}}^{N\mp 1} - E^N \pm \frac{E_{U\infty}}{4} \quad (24)$$

$$\text{Paire de Frenkel liée} \quad E_{FP_X}^F = E_{PF_X}^N - E^N \quad (25)$$

$$\text{Paire de Frenkel isolée} \quad E_{FP_X}^F = E_{V_X}^{N-1} + E_{I_X}^{N+1} - 2E^N \quad (26)$$

$$\text{Schottky lié} \quad E_S^F = E_S^{N-3} - \frac{N-3}{N} E^N \quad (27)$$

$$\text{Schottky isolé} \quad E_S^F = 2E_{V_O}^{N-1} + E_{V_U}^{N-1} - 3 \frac{(N-1)}{N} E^N \quad (28)$$

Où E^F désigne l'énergie de formation du défaut, E^N est l'énergie calculée de la supercellule parfaite, $E^{N\pm i}$ est l'énergie calculée de la supercellule avec défaut, E_X est l'énergie calculée pour l'élément X dans un état de référence (le cristal α -U pour les défauts U et la molécule d'O₂ pour les défauts O) et N est le nombre d'atomes total dans la supercellule sans défauts.

Bien que largement répandu dans les études sur le dioxyde d'uranium, ce modèle de calcul des énergies de formation des défauts présente une limite liée à la condition de non-interaction des défauts. Or, en sur-stœchiométrie, les I_O interagissent pour former des clusters oxygène lors de l'oxydation du dioxyde d'uranium. L'interaction entre les interstitiels formant ces clusters n'est pas prise en compte ici et peut donc conduire à une description erronée des défauts en sur-stœchiométrie (Freyss *et al.*, 2005), sauf à travailler avec des cellules de grandes dimensions.

Le Tableau 2.23 réunit les énergies de formation calculées pour les interstitiels et lacunes d'oxygène et d'uranium dans une supercellule de 96 atomes et de 144 atomes ainsi que la variation du paramètre de maille après relaxation du volume de la supercellule.

Malgré les tailles relativement importantes des supercellules, on constate qu'une légère déviation à la stœchiométrie d'UO₂ est systématiquement induite par l'introduction de défauts dus aux nombre d'atomes différents d'une cellule à l'autre. On compare donc ici des résultats obtenus dans des compositions différentes. Nous verrons par la suite une méthode permettant de tenir compte de cette déviation à la stœchiométrie, la méthode de Kröger-Vink.

On a un bon accord entre les résultats trouvés dans les deux types de supercellules (96 et 144 atomes) bien que des différences soient visibles. On évalue ainsi une erreur d'environ 0,2 eV sur la détermination de l'énergie des défauts. Les tendances restent toutefois les mêmes ce qui montre qu'une supercellule de 96 atomes est suffisamment grande pour accommoder ces défauts ponctuels comme le suggérait notamment Iwasawa (Iwasawa *et al.*, 2006).

On constate que l'interstitiel d'oxygène est le défaut le plus stable dans notre structure, bien que sa valeur soit moins négative que celle de la plupart des études (voir chapitre 1). Elles restent proches de celles calculées par Iwasawa et Dorado (Dorado, 2010; Iwasawa *et al.*, 2006) qui ont travaillé sur des supercellules à 96 atomes dans une configuration UO₂ initiale antiferromagnétique. La seule différence provient de la référence pour l'uranium. La référence U-alpha a été calculée en GGA+U dans les études de Dorado et d'Iwasawa et en GGA dans nos travaux. Dorado indique qu'il y a un delta en énergie d'environ 2,66 eV entre le calcul de l'énergie d'U-alpha en GGA et en GGA+U. Si on en tient compte dans nos calculs, l'énergie de formation de l'interstitiel d'uranium passe à environ à 5,2 eV et la lacune d'uranium à 9,15 eV soit, à chaque fois entre les valeurs de Dorado et d'Iwasawa, comme pour l'interstitiel d'oxygène. Les valeurs sont également en cohérence avec les travaux de

Gupta qui a travaillé en relaxation de position uniquement au contraire des autres travaux présentés dans le tableau.

Figure 2.23 : Energie de formation des lacunes et interstitiels d'uranium et d'oxygène dans des supercellules de 96 et 144 atomes.

	I _O		V _O		I _U		V _U	
	96	144	96	144	96	144	96	144
Nombre d'atomes	96	144	96	144	96	144	96	144
$\Delta a/a$ (%)	0,09	-0,19	0,02	0,02	-0,63	-0,6	0,26	0,21
Concentration en O (%)	67,0103	66,8966	66,3158	66,4336	65,9794	66,2069	67,3684	67,1329
Equivalent UO _{2+x}	UO _{2,011}	UO _{2,007}	UO _{1,990}	UO _{1,994}	UO _{1,979}	UO _{1,989}	UO _{2,021}	UO _{2,014}
E _f (eV)	-0,20	-0,56	5,84	5,99	7,76	7,94	6,39	6,68
(Dorado, 2010)	-0,05	-	5,36	-	5,38	-	10,43	-
(Iwasawa <i>et al.</i> , 2006)	-0,44	-	4,46	-	4,70	-	8,45	-
(Gupta, 2008)	-1,6	-	5,6	-	8,2	-	6,0	-

Le Tableau 2.7 présente les résultats pour le calcul des paires de Frenkel et défauts de Schottky dans des supercellules de 96 atomes. Il existe trois types de défauts de Schottky selon l'agencement des lacunes d'oxygène autour de la lacune d'uranium, tel que sur la Figure 2.24.

Ces défauts sont particulièrement intéressants à comparer car leurs énergies de formation ne dépendent pas des références uranium et oxygène. On voit que les valeurs restent assez proches entre les différentes études bien que des différences subsistent montrant que le choix des paramètres, et notamment des fonctionnelles d'échange-corrélation, influe sur le résultat. Ces différentes valeurs nous permettent de valider nos calculs qui sont en bon accord avec la littérature.

Tableau 2.7 : Energie de formation des paires de Frenkel et défauts de Schottky isolés ou liés dans des supercellules de 96 atomes.

	PF _O	PF _O isolée	PF _U	PF _U isolée	S1	S2	S3	S isolé
E _f (eV)	3,42	5,64	9,06	14,15	2,96	3,49	2,89	10,09
(Dorado, 2010)	-	4,96	-	15,81	2,82	3,32	2,54	10,66
(Vathonne, 2014)	2,4	5,5	9,1	16,5	-	-	4,2	10,5
(Gupta, 2008)	2,80	4,0	10,21	14,2	-	-	1,50	7,2

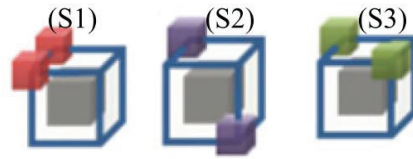


Figure 2.24 : Configuration des trois défauts de Schottky.

5.3.2. Méthode de Kröger-Vink

La méthode de Kröger-Vink présente l'avantage de tenir compte de la stœchiométrie du système modélisé (Youssef & Yildiz, 2012). Il s'agit d'une représentation graphique du modèle des défauts ponctuels (PDM). Elle permet ainsi une comparaison des résultats entre les différentes structures non plus seulement par rapport au type de défauts mais également par rapport à la déviation à la stœchiométrie qu'ils induisent. On s'affranchit ainsi des énergies de référence utilisées pour le calcul des énergies de formation des défauts ponctuels et l'on peut comparer directement les études entre elles. Cette méthode sera utilisée pour comparer les défauts entraînant une grande différence de stœchiométrie comme ce sera le cas lors de l'étude d' UO_{2+x} .

Le diagramme de Kröger-Vink se construit en utilisant la formule (29).

$$E_D^{\text{app}} = \frac{N}{N_O + N_U} E_D - \frac{N_O \times N}{N_O + N_U} E_O - \frac{N_U \times N}{N_O + N_U} E_U \quad (29)$$

Avec E_D^{app} l'énergie de formation apparente du défaut, E_D l'énergie calculée dans la supercellule avec défauts, E_X l'énergie calculée de référence pour l'élément X, N le nombre d'atomes total dans la supercellule sans défaut et N_X le nombre d'atome de l'élément X de la supercellule avec défauts

Le graphe 2.25 présente un exemple de diagramme de Kröger-Vink pour les défauts simples et paires de Frenkel liées calculés dans la section précédente. Il fournit des informations relatives sur la stabilité des défauts en comparant l'énergie du défaut en fonction de la composition de la structure (en % d'oxygène). Les courbes des références uranium (U-alpha) et oxygène (O_2) sont également visibles. Elles permettent de faire le lien avec les résultats présentés dans la section précédente. Ainsi à composition donnée, la différence d'énergie entre la droite de référence et le défaut considéré correspond directement à l'énergie de formation fournie précédemment.

Le diagramme permet également d'obtenir l'énergie de formation apparente des défauts, généralement déterminée en utilisant le modèle des défauts ponctuels ou PDM (Matzke, 1987). On fixe pour cela un défaut de référence, typiquement l'interstitiel d'oxygène en sur-stœchiométrie et la lacune d'oxygène en sous-stœchiométrie, et l'on regarde la différence d'énergie entre le défaut considéré et la droite correspondant au défaut de référence, à une composition donnée.

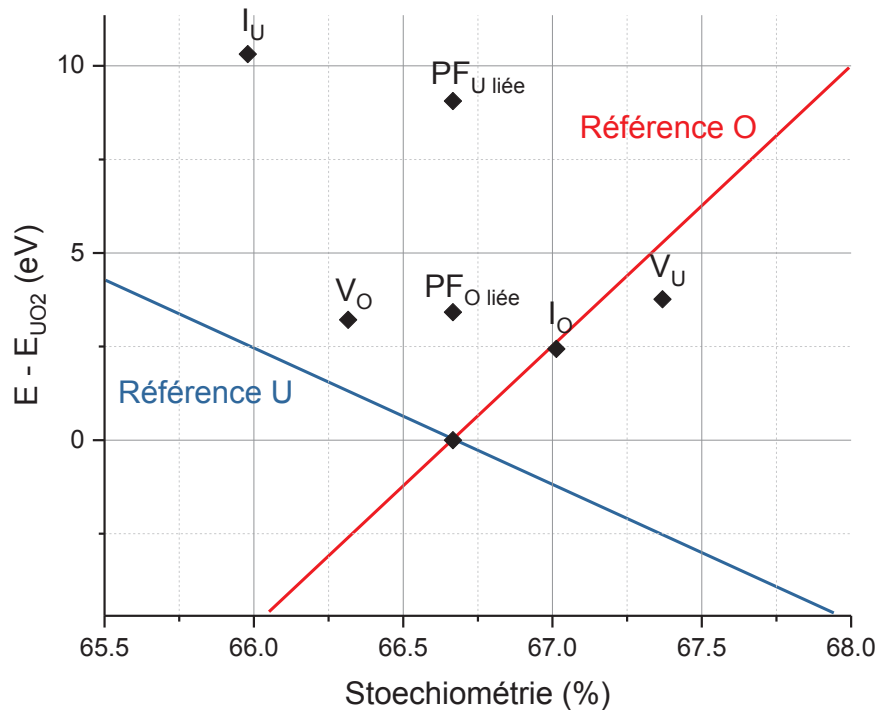


Figure 2.25 : Diagramme Kröger-Vink des lacunes, interstitiels et paires de Frenkel liées uranium et oxygène.

5.3.3. Calcul de l'énergie d'incorporation et de solution

Nous avons étudié les énergies d'incorporation et de solution du molybdène dans la structure UO_2 . L'énergie d'incorporation correspond à l'énergie nécessaire pour incorporer une impureté, ici le Mo, dans un défaut déjà présent dans la structure UO_2 . Elle se calcule donc à partir des énergies de la supercellule contenant le défaut et de la supercellule contenant le Mo incorporé dans ce site. L'énergie de solution comprend en plus l'énergie nécessaire pour former le défaut dans lequel est incorporée l'impureté. Il s'agit donc de l'énergie nécessaire à l'incorporation d'une impureté dans une structure ne contenant initialement pas de défauts.

Elles se calculent en utilisant les formules (30) et (31) :

$$E_{X_D}^{inc} = E_{X_D} - E_D - E_X^{ref} \quad (30)$$

$$E_{X_D}^{sol} = E_{X_D}^{inc} + E_D^{app} \quad (31)$$

Où $E_{X_D}^{inc}$ désigne l'énergie d'incorporation de l'impureté X dans le défaut D, E_{X_D} est l'énergie du système comportant l'impureté dans le défaut D, E_D est l'énergie interne du système contenant le défaut D, E_X^{ref} est l'énergie de référence de l'impureté X ; $E_{X_D}^{sol}$ est l'énergie de solution de l'impureté X dans le défaut D et E_D^{app} est l'énergie de formation du défaut D.

5.3.4. Diffusion - calcul de l'énergie d'activation

La méthode NEB (*Nudged Elastic Band*) (Henkelman *et al.*, 2000) permet de calculer les chemins et énergie de migration d'atomes et de défauts au sein de la structure UO_2 . On détermine ainsi le chemin le plus favorable énergétiquement pour passer d'une configuration initiale à une configuration finale *via* une ou plusieurs positions intermédiaires. Ces positions intermédiaires permettent de décrire le chemin considéré et sont appelées images. Une interaction élastique de type ressort est ajoutée entre ces images (*elastic band*) de manière à assurer la continuité du chemin de migration. L'énergie maximale le long du chemin (ou point col) donne accès à l'énergie de migration associée à un mécanisme donné. On se sert pour le calcul, des structures relaxées où les positions des atomes ont été optimisées.

La méthode a été utilisée pour étudier la migration d'un atome de molybdène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique et nos calculs ne considéreront qu'une position intermédiaire.

Chapitre 3 : Etude du comportement thermique du molybdène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique

Nous étudierons dans ce chapitre l'impact de la fluence d'implantation en molybdène, de la température et de la stœchiométrie du dioxyde d'uranium sur le comportement du molybdène et de la matrice UO_2 . Ce chapitre s'articule en cinq parties présentant, en premier, les protocoles d'oxydation utilisés pour la préparation des échantillons de dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique et conditions de recuits thermiques appliqués aux échantillons pour l'étude de la migration thermique du molybdène. Puis une seconde partie expose les résultats obtenus par SIMS sur la migration thermique du molybdène dans les échantillons d' UO_2 et d' UO_{2+x} . Une troisième partie présente les caractérisations microstructurales des échantillons après les traitements thermiques. La quatrième partie présente les résultats des calculs *ab initio* sur les mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium. Enfin, la dernière partie sera une discussion générale sur le chapitre permettant de mettre en perspectives les différents résultats obtenus sur la migration thermique du Mo.

1. Préparation du dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique

Rappelons que les études menées sur la migration du molybdène (par mesure de son relâchement) ont montré que sa mobilité augmentait avec la formation de dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique de manière analogue à l'auto-diffusion de l'uranium. De plus, le molybdène est supposé agir comme tampon à l'oxydation du dioxyde d'uranium en raison de la proximité de son potentiel redox avec celui du combustible faiblement oxydé. La formation de dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique de manière contrôlée et le maintien de la sur-stœchiométrie des échantillons lors des recuits haute température sont donc deux enjeux de cette thèse afin d'étudier le comportement du molybdène en réacteur.

1.1. Dans la littérature

On trouve dans la littérature une grande variété de protocoles d'oxydation. Les cinétiques d'oxydation changeant fortement en fonction de la nature des échantillons d' UO_2 (poudre ou pastille) nous nous intéresserons ici seulement aux méthodes d'oxydation sur pastille frittée.

Les protocoles d'oxydation basse température ($T < 400\text{ °C}$) mènent à la formation d' U_4O_9 , U_3O_7 et U_3O_8 (Hiernaut *et al.*, 2008b; Kang *et al.*, 2007; Pizzi, 2014; Quémard *et al.*, 2009; Rousseau *et al.*, 2006) et conduisent souvent à la formation d'un mélange de phases (p. ex. $\text{U}_4\text{O}_9 + \text{U}_3\text{O}_7$). Les recuits

sont donc majoritairement effectués au-dessus de 800 °C pour se placer dans le domaine de stabilité de l' UO_{2+x} et sous des conditions oxydantes variées (vapeur d'eau, mélange CO/CO_2 , ...).

La plupart des auteurs souhaitant travailler avec une matrice UO_{2+x} contrôlent la stœchiométrie en utilisant des méthodes thermogravimétriques (ATG) (Gerdanian, 1964; Higgs *et al.*, 2007; Mansouri & Olander, 1998; White & Nelson, 2013). Mansouri et Olander indiquent ainsi que pour une oxydation à 1200 °C sous vapeur d'eau, il faut environ 2 heures pour former $\text{UO}_{2,08}$ et 3 heures pour obtenir $\text{UO}_{2,2}$ (Mansouri & Olander, 1998). Pour obtenir un ratio $\text{O}/\text{U} < 2,11$, White et Nelson utilisent un flux gazeux d'Ar ultra pur à 1700 °C pendant 4 heures, puis un mélange 6 % H_2/Ar lors du refroidissement des échantillons (White & Nelson, 2013). Pizzi utilise un montage expérimental dédié : un four comportant une zone chaude pour les recuits et une zone froide permettant de réaliser une trempe¹⁹ des échantillons (Pizzi, 2014). Les recuits sont effectués sous flux de gaz (Ar / 5-10 % H_2) saturé en eau et la pression partielle oxygène dans le four est surveillée par une cellule électrolytique en zircon.

1.2. Protocoles utilisés

On souhaite obtenir des échantillons d' UO_2 sur-stœchiométriques pour simuler expérimentalement une situation d'accident grave en réacteur. Les échantillons doivent être oxydés de manière reproductible de façon à permettre une bonne comparaison de nos résultats. De plus, à température ambiante, l' UO_{2+x} coexiste avec la phase U_4O_9 dans le domaine de sur-stœchiométrie qui nous intéresse (x inférieur ou égal à 0,1). Un enjeu pour nous est donc de maximiser la quantité d' UO_{2+x} contenue dans nos pastilles au détriment de celle d' U_4O_9 . Une des possibilités est d'utiliser une trempe pour « figer » la structure de nos échantillons sous forme d' UO_{2+x} .

Nous avons donc testé deux modes d'oxydation, par traces d'oxygène contenues dans une atmosphère gazeuse neutre ou par vapeur d'eau. Le premier est réalisé par ATG (ou Analyse ThermoGravimétrique) alors que le second est réalisé sur un montage expérimental mis en place au laboratoire.

1.2.1. Oxydation par ATG de pastilles d' UO_2

Les expériences d'oxydation par ATG ont été réalisées en collaboration avec L. Vieille et V. Peres de l'Ecole des Mines de St-Etienne. Cette technique permet un suivi de la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température sous atmosphère contrôlée. On peut ainsi obtenir des informations telles que la cinétique de réaction (oxydation dans notre cas), l'enthalpie $\Delta G(\text{O}_2)$, le rapport O/M ... A partir des cinétiques, il est possible de définir les conditions de recuits optimales pour une pression partielle oxygène donnée et donc d'obtenir un protocole transposable sur des fours « classiques ».

L'équation de la réaction d'oxydation d'une matrice UO_2 est donnée en (32). Le gain de masse en oxygène visé est calculé à partir de cette équation et de la stœchiométrie UO_{2+x} voulue. Dans notre cas, on souhaitait obtenir un x d'une valeur de 0,1. Les équations du gain de masse correspondant sont données en (33) et en (34).

¹⁹ Refroidissement rapide des échantillons permettant de garder à température ambiante une structure normalement stable à haute température.



$$\Delta m = m_{\text{é ch}} \left(\frac{M_f}{M_i} - 1 \right) \quad (33)$$

avec $m_{\text{é ch}}$: masse initiale de l'échantillon
 M_i : masse molaire de l'espèce initiale / avant oxydation en g.mol^{-1}
 M_f : masse molaire de l'espèce finale / après oxydation en g.mol^{-1}

Soit pour l'équation (32), on a : $\Delta m = 5,925069 \cdot 10^{-3} \times m_{\text{é ch}}$ (34)

Les expériences ont été effectuées sur une thermobalance Setaram TAG. Cet analyseur thermogravimétrique présente la particularité d'avoir deux fours symétriques qui permettent de corriger les variations de masse, dues aux effets de poussée d'Archimède, lors des changements d'atmosphère. L'échantillon est placé dans une nacelle en quartz suspendue dans un des fours. L'analyseur est tout d'abord mis sous vide pendant 30 min puis rempli avec le gaz vecteur de façon à s'assurer qu'aucune pollution gazeuse n'est présente. On utilise comme gaz de l'He et de l'Ar à 5 % d'O₂ et la quantité d'oxygène introduite est contrôlée grâce à une sonde à oxygène. Afin d'être dans le domaine de l'UO_{2+x} pour un $x = 0,1$, on réalise l'oxydation à une température de 850 °C. Une rampe de 10 °C.min⁻¹ est programmée jusqu'à 850 °C, puis un plateau à 850 °C jusqu'à ce que le gain de masse soit atteint, et pour finir le chauffage est coupé. A titre indicatif, le gain de masse a été atteint en environ 2 heures pour le protocole 1) et 3 heures et demie pour le protocole 2). L'échantillon est sorti une fois le four retourné à température ambiante.

Deux protocoles ont été testés et sont schématisés en Figure 3.1. Ces deux protocoles sont :

- Protocole 1) : l'oxygène est ajouté dès le début de la montée en température, puis est remplacé par de l'He lors de la descente en température.
- Protocole 2) : les rampes de montée et descente en température sont réalisées sous He, et l'O₂ n'est ajouté que pendant le plateau à 850 °C.

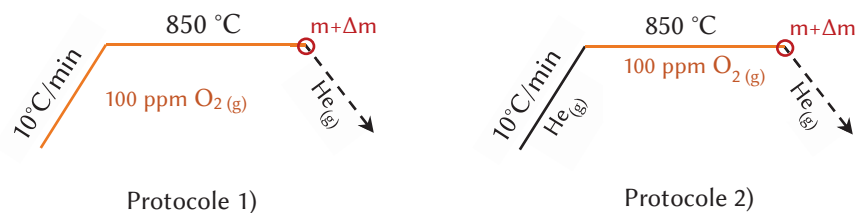


Figure 3.1: Schémas des deux protocoles de recuit ATG utilisés pour l'obtention d'UO_{2+x}.

Les résultats obtenus sur deux échantillons oxydés par ATG, un avec le protocole 1) et un avec le protocole 2) seront présentés dans le manuscrit. Ces échantillons sont issus du lot G.

1.2.2. Montage expérimental pour l'oxydation contrôlée des échantillons sous vapeur d'eau

Nous inspirant du montage d'oxydation utilisé par Pizzi (Pizzi, 2014), nous avons mis en place un système permettant l'oxydation contrôlée sous vapeur d'eau de nos pastilles UO₂ à l'IPNL. Ce

montage est schématisé sur la Figure 3.2. Il nous permet de contrôler précisément nos conditions d'oxydation (T , P_{O_2}), d'effectuer une trempe thermique sur nos échantillons et de réaliser du marquage isotopique à l'oxygène 18 permettant *a posteriori* l'analyse des mécanismes d'oxydation. Nous avons choisi ce dispositif afin de nous placer dans des conditions de recuit oxydantes proches de celles d'un scénario d'accident en réacteur grâce à un mélange gazeux H_2O/H_2 .

Le montage est composé d'un four tubulaire en alumine Carbolite Gero EHA 12/300B permettant d'atteindre une température maximale de 1200 °C et dans lequel vient s'insérer un tube en acier inoxydable indépendant contenant nos échantillons. Il est possible de recuire jusqu'à huit échantillons en même temps grâce à un porte-échantillons en acier équipé de huit niches dans lesquelles viennent se placer nos pastilles. Le four lui-même est placé sur des rails ce qui permet, en le faisant glisser, de libérer rapidement le tube en acier de la zone de chauffe et de réaliser une trempe thermique des échantillons par refroidissement rapide du tube au contact de l'air ambiant. Cette trempe sert à figer la stœchiométrie et la microstructure haute température des pastilles. On espère ainsi limiter la formation d' U_4O_9 qui ne coexiste avec l' UO_{2+x} qu'à basse température (pour de l' $UO_{2,1}$ cette phase se forme pour des températures inférieures 550 °C).

En amont du four sont placés deux bulleurs en verre contenant de l'eau et permettant d'obtenir une atmosphère avec une pression partielle d'oxygène contrôlée. Un des bulleurs contient de l'eau distillée alors que le second contient de l'eau marquée en ^{18}O . Cette eau marquée est utilisée uniquement pour l'analyse des mécanismes d'oxydation par suivi isotopique de la concentration de l'oxygène 18 dans les échantillons oxydés. Le gaz vecteur injecté à l'entrée du montage consiste en un mélange d'argon et d'hydrogène nommé Varigon 2 (2% H_2/Ar). En circulant dans le bulleur, le gaz s'humidifie.

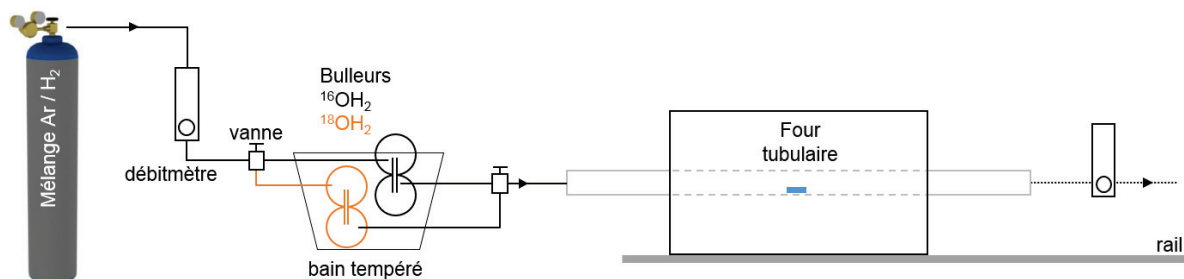


Figure 3.2: Schéma du montage d'oxydation sous vapeur d'eau mis en place au laboratoire.

La pression partielle d'oxygène et la cinétique de la réaction d'oxydation sont fixées par la réaction de dissociation de l'eau (35) et le couple redox H_2O/H_2 .



En arrivant dans le bulleur, le gaz va faire buller l'eau, entraînant la formation de vapeur d'eau. Le gaz se sature en eau qui se décomposera en dioxygène dans le four. L'hydrogène initialement présent dans le gaz permet de contrôler précisément la cinétique de formation de l'oxyde en contrebalançant le dioxygène produit au niveau des échantillons.

En supposant que l'on est à l'équilibre thermodynamique, la quantité d'oxygène formée peut être considérée comme constante, pour une composition de gaz donnée en hydrogène, une température d'eau fixée et un débit de gaz constant. La maîtrise nécessaire des paramètres

expérimentaux a été obtenue de façon à avoir une concentration en O_2 constante : la composition du gaz est garantie avec une erreur de 5 % par le fournisseur, un débitmètre installé à la sortie de la bouteille de gaz maintient un débit constant et la température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un bain d'eau dans lequel sont immergés les bulleurs.

Deux protocoles ont été utilisés : un premier (protocole A) pour lequel les échantillons ne sont pas trempés et redescendent à température ambiante sous flux gazeux H_2O/H_2 , un second (protocole B) où les pastilles sont trempées et où les échantillons reviennent à T_{amb} en environ 15 min.

Les échantillons sont pesés avant et après recuit de façon à déduire la quantité d'oxygène ayant pénétré dans l'échantillon et ainsi le degré d'oxydation des pastilles. Des caractérisations par DRX, Raman, SIMS et XAS ont également été réalisées.

1.3. Caractérisations des échantillons oxydés

1.3.1. Echantillons oxydés sous gaz

1.3.1.1. Analyses DRX

La Figure 3.3 compare le diffractogramme d'un échantillon d' UO_2 vierge avec ceux de deux échantillons oxydés sous gaz selon les protocoles 1 et 2. On retrouve sur chacun des diffractogrammes les six raies de diffraction caractéristiques de la structure UO_2 . On distingue d'autre part un dédoublement des raies sur l'échantillon vierge, comme visible sur l'encart de la figure. La seconde raie est deux fois moins intense que la première, ce qui correspond au ratio attendu entre les intensités des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Ce dédoublement ne s'observe plus sur les échantillons oxydés, ce qui signifie que la microstructure a subi d'importants changements suite à l'oxydation.

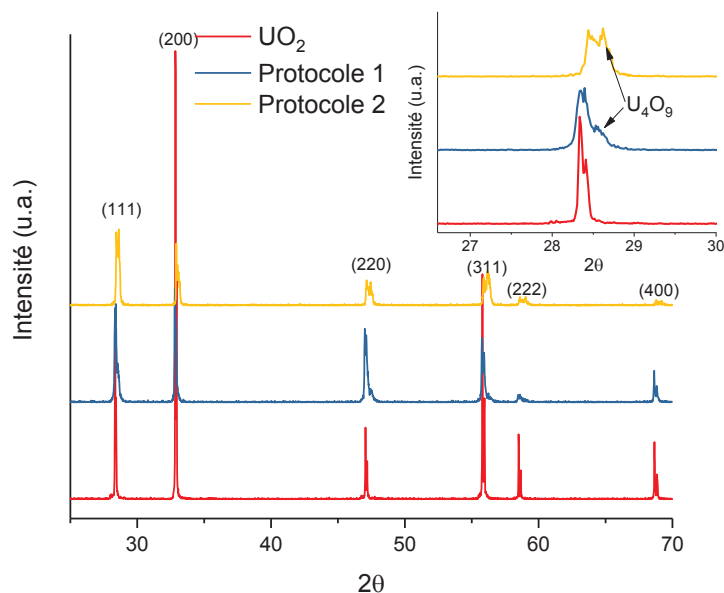


Figure 3.3 : Diffractogrammes d'un échantillon d' UO_2 vierge et de deux échantillons d' UO_2 oxydés sous gaz avec les protocoles 1 et 2. Encart : zoom sur la raie (111).

On constate une variation des intensités relatives des raies UO_2 et l'apparition d'une deuxième raie de diffraction à droite de chacune des raies UO_2 pour les deux échantillons oxydés, ce qui signale la présence d'une seconde phase dans les échantillons. Le décalage des raies vers les grands angles correspond à une contraction du paramètre de maille. Ces raies peuvent être attribuées à la formation d'oxyde U_4O_9 qui présente un paramètre de maille de 5,44 Å contre 5,47 Å pour l' UO_2 . Les variations d'intensité relatives des deux raies observées en fonction du protocole utilisé indiquent que cette phase s'est formée dans des proportions différentes entre les deux expériences d'oxydation.

D'après ces analyses, les protocoles d'oxydation sous gaz utilisés induisent donc la formation d' U_4O_9 au sein des échantillons. Toutefois, le protocole 1, où l'oxygène est injecté dès le début du recuit, semble en produire en moindre quantité par rapport au protocole 2.

Les ajustements des spectres montrent en revanche que le paramètre de maille UO_2 ne varie pas, ou très peu, pour l'échantillon oxydé avec le protocole 1 (Tableau 3.1). Pour le protocole 2, deux diffractogrammes ont été réalisés donnant chacun un paramètre de maille différent : un premier identique à celui de l'échantillon vierge, et un second plus faible et proche de celui de l' U_4O_9 (valant 5,44 Å). Ces analyses montrent que l'échantillon oxydé avec le protocole 2 est donc très hétérogène et contient de l' U_4O_9 .

Tableau 3.1 : Résultats des ajustements DRX pour les échantillons oxydés sous gaz.

	UO_2 vierge	UO_2 oxydé avec le protocole 1	UO_2 oxydé avec le protocole 2
a (Å)	5,4717 ± 0,0002	5,4722 ± 0,0005	5,4722 ± 0,0005 5,4513 ± 0,0008

La faible différence de paramètre de maille entre l'échantillon vierge et les phases UO_{2+x} , malgré les changements apparents sur les diffractogrammes signifie que le ratio O/U dans notre échantillon est faible et probablement inférieur à celui visé initialement.

La Figure 3.4 reproduit les données de la littérature sur l'évolution du paramètre de maille de UO_{2+x} en fonction de x. Pour x inférieur à 0,04, une grande dispersion des données est observée qui incluent des valeurs de paramètres de maille comprises entre environ 5,4690 et 5,4735 Å. Cet intervalle comprenant nos paramètres de maille, on peut donc considérer que nos échantillons oxydés ont une stœchiométrie inférieure à 0,04.

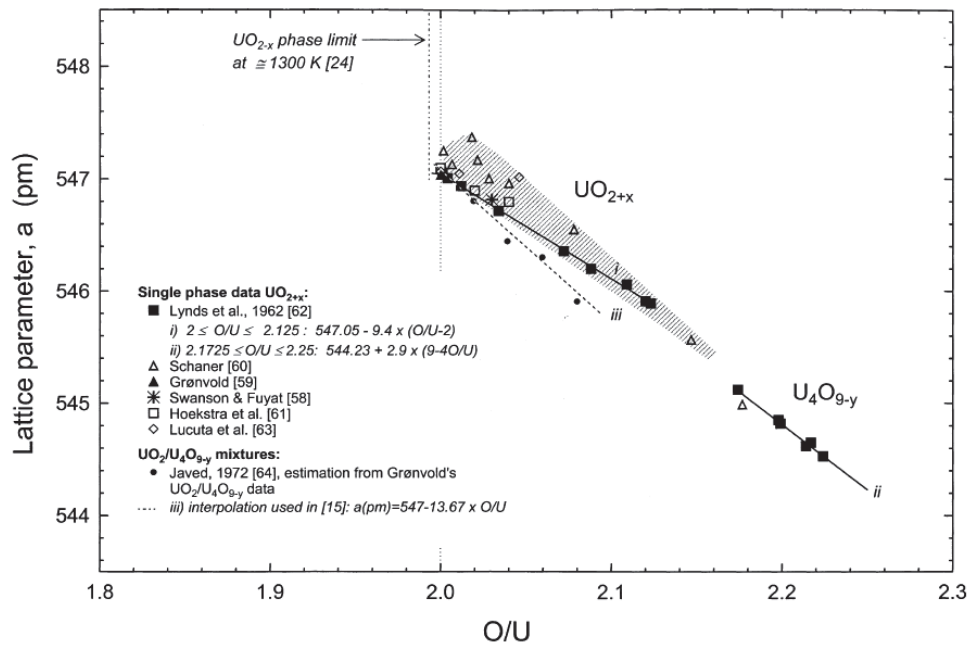


Figure 3.4 : Evolution des paramètres de maille UO_2 en fonction du ratio O/U compris entre 2,1 et 2,25 (Spino & Peerani, 2008)

1.3.1.2. Analyses EXAFS

Les deux échantillons oxydés selon le protocole 1 et protocole 2 ont été analysés en EXAFS au seuil L_3 de l'uranium et comparés à un échantillon de référence UO_2 stœchiométrique. La figure 3.5 montre les transformées de Fourier (TF) associées aux spectres EXAFS obtenus.

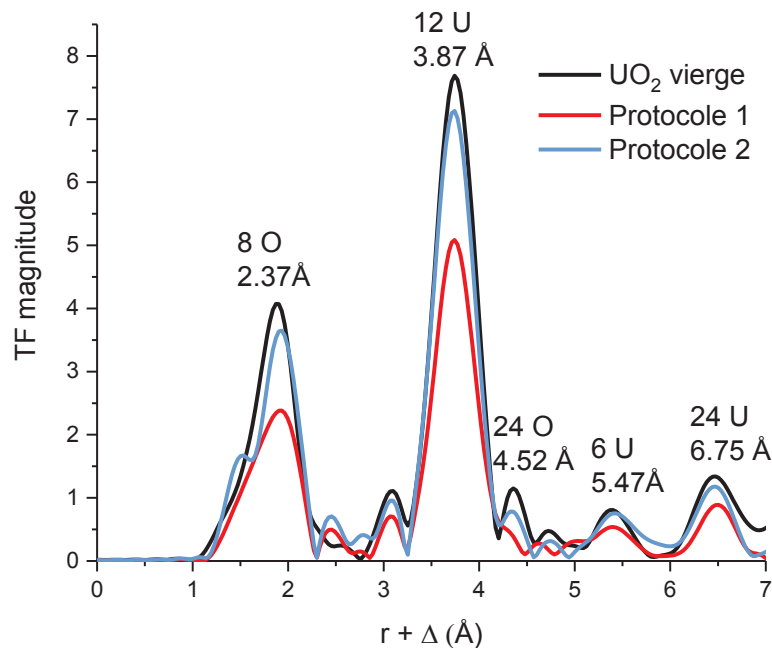


Figure 3.5 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS des échantillons oxydés selon les protocoles 1 et 2, comparés à un échantillon d' UO_2 stœchiométrique.

Les spectres des échantillons oxydés sont caractéristiques d'une structure UO_2 . En particulier sur la TF, on observe la présence des pics correspondant aux couches atomiques successives d'oxygène et d'uranium localisées autour de l'uranium central. Cependant, on observe une diminution de l'intensité globale des TF sur les échantillons oxydés par rapport à UO_2 . Cela est caractéristique de la formation de UO_{2+x} et cette diminution est proportionnelle à la sur-stœchiométrie en oxygène (Conradson *et al.*, 2004) (cf. Figure 3.6).

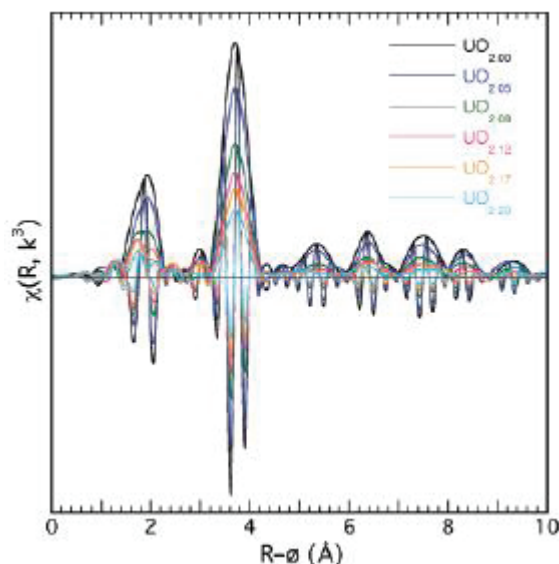


Figure 3.6 : Evolution des transformées de Fourier d'échantillons UO_{2+x} en fonction de x (Conradson *et al.*, 2004).

Ces analyses confirment les résultats obtenus par DRX, montrant que l'oxydation par le protocole 1 mène à une oxydation plus faible que celle obtenue par le protocole 2. La comparaison de nos données avec celles de la littérature (Figure 3.6) montre qu'avec le protocole 1, nos échantillons atteignent une sur-stœchiométrie bien inférieure à 0,05 alors qu'avec le protocole 2 on atteint au maximum une stœchiométrie $x = 0,08$.

L'extraction d'une structure locale par ajustement des spectres EXAFS dans des phases UO_{2+x} est difficile car l'oxydation entraîne la formation de structures désordonnées. Le tableau 3.2 donne les résultats des ajustements des spectres des trois échantillons, effectués à partir de la structure d' UO_2 stœchiométrique sur les trois premières couches d'atomes. Le nombre de voisins N a été fixé à la valeur de UO_2 afin de s'affranchir de la forte corrélation entre N et le facteur de Debye-Waller σ^2 . Dans ce cas, on peut considérer que ce facteur σ^2 est caractéristique du désordre structural au sein d'une couche atomique et qu'il peut être un marqueur de l'ampleur de l'oxydation des échantillons.

L'ajustement du spectre de l'échantillon oxydé par le protocole 1 donne des paramètres similaires, aux erreurs près, à celui d' UO_2 stœchiométrique. En revanche l'ajustement de l'échantillon obtenu par le protocole 2 donne des facteurs de Debye-Waller très supérieurs à ceux obtenus dans UO_2 , signe d'un plus grand désordre structural autour de l'uranium absorbant et donc, d'une oxydation plus importante. En accord avec les résultats de DRX, les distances interatomiques restent identiques à celles de UO_2 . Enfin, il faut noter qu'aucune contribution d' U_4O_9 n'a pu être intégrée lors de l'ajustement du spectre de l'échantillon « protocole 2 ». Soit l'analyse a été effectuée sur une zone sans U_4O_9 soit la présence de cet oxyde n'est pas majoritaire dans l'échantillon.

Tableau 3.2 : Résultats des ajustements des spectres d'échantillons oxydés et d'UO₂. Les résidus des fits sont inférieurs à 5%. N est le nombre d'atomes voisins, R la distance interatomique et σ^2 le facteur de Debye-Waller. * paramètre fixé lors de l'ajustement.

	Couche voisine	N ($\pm 20\%$)	R (± 0.01) (Å)	σ^2 (± 0.001) (Å ²)
UO₂	O	8*	2,36	0,009
	U	12*	3,87	0,005
	O	24*	4,45	0,008
Protocole 1	O	8*	2,36	0,010
	U	12*	3,86	0,005
	O	24*	4,45	0,009
Protocole 2	O	8*	2,36	0,014
	U	12*	3,87	0,007
	O	24*	4,45	0,009

1.3.1.3. Analyses Raman

Afin de compléter les analyses DRX et EXAFS, les deux échantillons oxydés par gaz ont été analysés par spectroscopie Raman. La technique est sensible à la formation d'oxydes dans l'UO₂ qui induisent, par incorporation d'atomes d'oxygène, une distorsion du réseau. La formation d'UO_{2+x} peut être mise en avant par l'apparition des bandes de défauts U₂ et U₃ à 575 et 630 cm⁻¹, ainsi qu'un élargissement et un décalage progressif à plus haute fréquence de la bande T_{2g}, à mesure que la sur-stœchiométrie x tend vers 0,25 (Elorrieta *et al.*, 2016; Lv *et al.*, 2015). L'U₄O₉ se caractérise par sa raie T_{2g} large centrée sur environ 460 cm⁻¹ ainsi que par une bande U₃ large et intense à 630 cm⁻¹ (Figure 3.7).

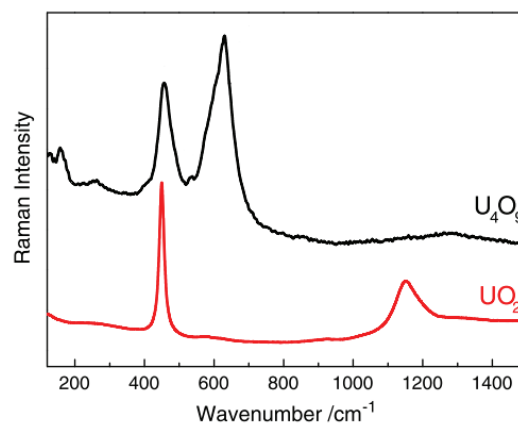


Figure 3.7 : Spectres Raman d'UO₂ et d'U₄O₉. (Desgranges *et al.*, 2012)

La Figure 3.8 présente les spectres Raman de différentes zones des deux échantillons oxydés sous gaz. On évalue ainsi l'homogénéité des échantillons après oxydation. Les zones desquelles ont été tirés les spectres sont indiquées par des flèches sur les photos de la surface des échantillons analysés prises avec le microscope de l'appareil Raman.

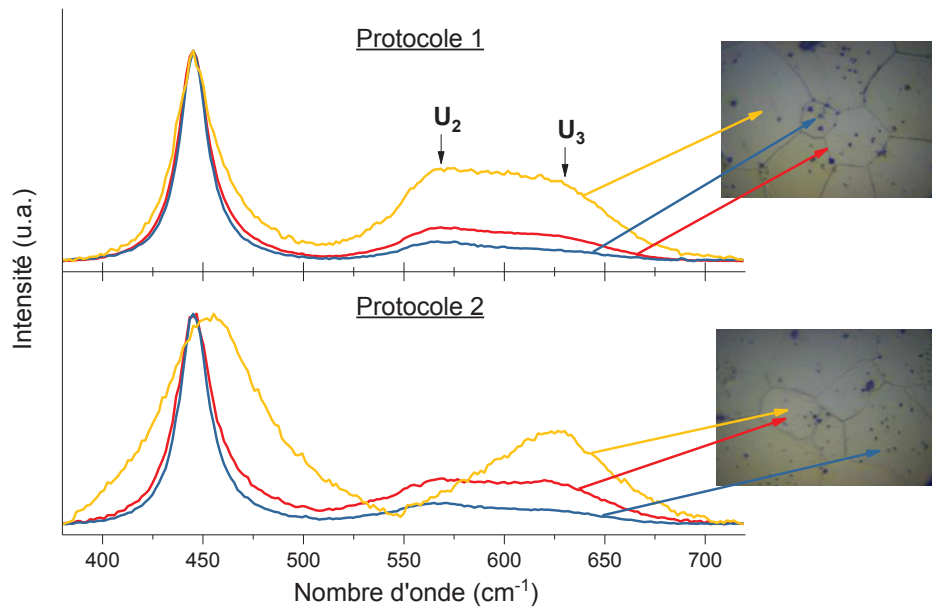


Figure 3.8 : Spectres Raman collectés sur différentes zones des échantillons oxydés sous gaz selon les protocoles 1 et 2. La zone d'analyse est indiquée par des flèches sur le cliché microscope de l'échantillon.

On peut voir que les spectres de l'échantillon oxydé avec le protocole 1 présentent une bande T_{2g} centrée à $445,3 \text{ cm}^{-1}$ (même position que pour l' UO_2 vierge) ainsi que des bandes de défauts U_2 et U_3 indiquant très probablement la formation d'une phase UO_{2+x} . Ces spectres ont des massifs de défauts d'intensités variables selon la zone analysée. Ces hétérogénéités ne sont pas simplement corrélées aux grains analysés puisqu'elles peuvent se trouver au sein d'un même grain et ne sont pas liées à l'influence des joints de grains puisque la bande U^* n'a jamais été observée. L'élargissement important de la bande T_{2g} du spectre jaune montre que l'on s'éloigne de la structure UO_2 pour tendre vers celle de l' U_4O_9 . Toutefois, aucun spectre d' U_4O_9 pur n'a été identifié dans l'échantillon.

La partie basse de la figure présente les spectres obtenus sur l'échantillon oxydé avec le protocole 2. La raie T_{2g} est décalée à $445,45 \text{ cm}^{-1}$. D'après l'étude d'Elorrieta *et al.*, la déviation à la stœchiométrie de cet échantillon est de l'ordre de 0,05 (Figure 3.9). Comme pour l'échantillon précédent, de fortes hétérogénéités sont visibles, selon la zone analysée de l'échantillon. Plus particulièrement des micro-phases d' U_4O_9 sont réparties aléatoirement sur la surface de l'échantillon comme visible sur le spectre en jaune. Ce résultat est en accord avec les diffractogrammes de l'échantillon qui ont mis en évidence une importante quantité d' U_4O_9 . De même que pour l'échantillon oxydé avec le protocole 1, la bande U^* n'est jamais visible dans l'échantillon.

Les résultats Raman confirment donc la formation d' UO_{2+x} dans nos deux échantillons. La position à plus haute fréquence de la bande T_{2g} indique que le protocole 2 conduit à la formation d' $\text{UO}_{2,05}$ alors que son absence de décalage sur les spectres Raman du « protocole 1 » suggère une déviation à la stœchiométrie x inférieure à 0,05 (Elorrieta *et al.*, 2016). Le protocole 2 entraîne également la formation de micro-phases U_4O_9 réparties de manière hétérogène à la surface. Ces phases ne sont jamais observées avec le protocole 1.

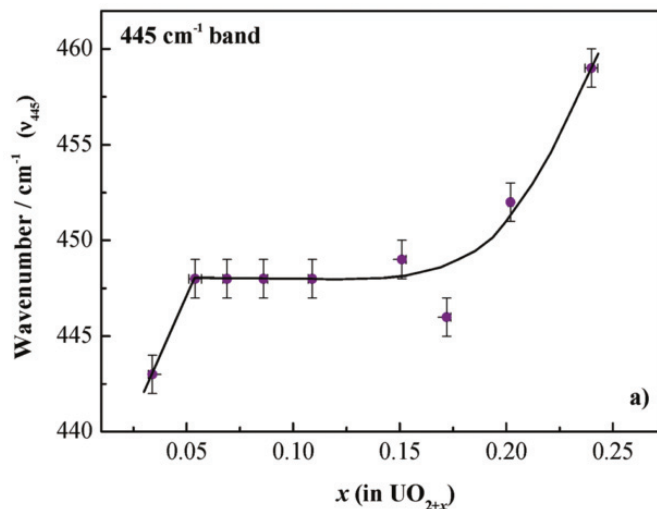


Figure 3.9 : Evolution de la position de la bande T_{2g} d'échantillon UO_{2+x} en fonction de la déviation à la stœchiométrie x (Elorrieta *et al.*, 2016).

1.3.2. Echantillons oxydés sous vapeur d'eau

Pour rappel, nous allons aborder dans cette partie le protocole d'oxydation sous vapeur d'eau mis en place au laboratoire à partir des conclusions tirées des expériences réalisées sur l'ATG.

1.3.2.1. Influence de la température

Deux températures de recuit ont été appliquées aux échantillons afin de mesurer les différences en terme de cinétique d'oxydation : des températures de 860 et 950 °C. Les échantillons sont pesés avant et après oxydation afin de connaître la quantité d'oxygène ayant pénétré dans l'échantillon. La différence de masse est ensuite ramenée à la masse initiale de l'échantillon afin de tenir compte du volume de l'échantillon, les diamètres des échantillons étant tous constants.

Nous n'avons pas observé d'oxydation pour la température de 860 °C. Cette température n'est donc pas assez élevée dans nos conditions de recuits pour induire une oxydation des pastilles UO_2 .

1.3.2.2. Influence de la trempe

Deux types de protocoles, nommés A et B, ont été comparés afin d'évaluer l'impact de la trempe thermique sur nos échantillons. Les recuits ont tous été effectués à 950 °C.

Dans le protocole A, aucune rampe de descente en température n'est imposée aux échantillons qui redescendent à température ambiante sous le flux gazeux 2% H_2 /Ar/ H_2O utilisé pendant le recuit. Le flux de gaz a été maintenu pendant la trempe afin d'aider à l'évacuation de la chaleur résiduelle dans le tube. La température décroît rapidement jusqu'à 500 °C puis plus lentement jusqu'à la température ambiante. Parce qu'aucune oxydation n'a été observée sur l'échantillon recuit à 860 °C et grâce à la redescente en température rapide vers 500 °C, l'oxydation des échantillons s'arrête rapidement après la fin du recuit.

Une trempe thermique est effectuée dans le protocole B par exposition à l'air du tube contenant les échantillons. Dans ce protocole, le flux de gaz est coupé car le contact du tube à l'air est suffisant pour faire chuter rapidement la température du tube. Ce tube étant fermé hermétiquement, les échantillons ne sont eux-mêmes pas exposés à l'air. Le tube revient à température ambiante en environ un quart d'heure.

Les prises de masse d'échantillons recuits selon ces deux protocoles en fonction du temps de recuit sont comparées sur la Figure 3.10. Quatre échantillons sont présentés pour le protocole A, sans trempe : un échantillon recuit 10 h, un échantillon recuit 15,5 h et deux échantillons recuits 15h. On constate une évolution linéaire de la prise de masse en fonction du temps de recuit ainsi qu'une bonne reproductibilité de l'oxydation grâce aux dupliquas à 15 h. L'équation de la droite est visible sur la figure. On constate que l'ordonnée à l'origine de la droite vaut $1,07 \times 10^{-4}$ alors que la droite devrait tendre vers zéro puisque l'origine du graphique correspond à un échantillon non oxydé.

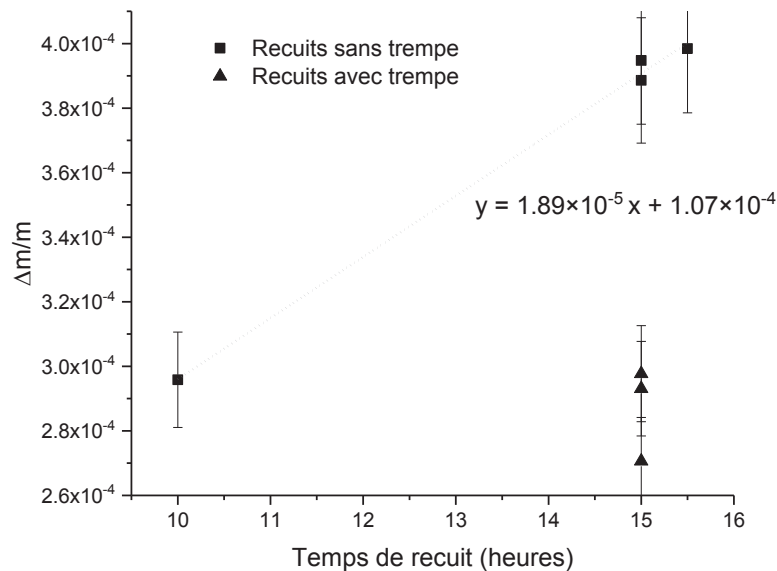


Figure 3.10 : Evolution de la prise de masse d'échantillons ($\Delta m/m$) en fonction du temps de recuit et de l'utilisation ou non d'une trempe thermique pour une température de 950°C.

La Figure 3.10 présente également la prise de masse de trois échantillons recuits 15 heures et trempés. Une dispersion des points un peu plus grande des points est observée, mais les résultats restent reproductibles et permettent d'évaluer une erreur de 5% sur la prise de masse. D'autre part si l'on compare les valeurs moyennes des prises de masse entre les échantillons trempés et non trempés recuits 15 h, on constate une différence de $1,05 \times 10^{-4}$. On retrouve la même valeur que celle donnée par l'ordonnée à l'origine de la droite des échantillons non trempés.

Interrogeons-nous sur la différence de masse observée entre les échantillons trempés et non trempés. L'unique différence entre ces deux protocoles vient de l'étape de refroidissement des échantillons. Dans le protocole A, les échantillons redescendent en température sous flux gazeux 2% H_2 /Ar/ H_2O alors que dans le protocole B les échantillons sont trempés et le flux de gaz coupé. N'observant aucune oxydation des échantillons pour une température inférieure à 860°C, la

cinétique de refroidissement ne peut pas être à l'origine des variations de gain de masse. La différence de masse ne peut donc provenir que du gaz et est imputée à l'hydrogène qui pénètre dans l'échantillon pendant le refroidissement. Nous avons déjà observé ce phénomène lors des recuits des défauts de polissage des échantillons, effectués à 1600°C sous 5% H_2/Ar , où une légère augmentation de la masse des échantillons est systématiquement observée.

La trempe permet donc d'éviter ou au moins diminuer la pénétration d'hydrogène dans les échantillons.

La Figure 3.11 compare les diffractogrammes de deux échantillons recuits 15 h à 950 °C avec ou sans trempe thermique. Les deux diffractogrammes étant très proches en terme de position et intensités relatives des raies, nous ne présenterons ici que la raie (111). On constate qu'une nouvelle raie de diffraction apparaît à droite de la raie (111) pour l'échantillon non trempé. Cette raie est attribuée à la formation d' U_4O_9 . Il y a donc une réorganisation de l'agencement des atomes lors de la redescente lente en température du protocole A, entraînant l'apparition en petite quantité de la phase U_4O_9 dans nos échantillons. En revanche, la trempe thermique permet visiblement d'empêcher la formation d' U_4O_9 .

Le paramètre de maille de la structure UO_{2+x} déduit des diffractogrammes est de $5,4711 \pm 0,0011$ Å pour l'échantillon non trempé et de $5,4721 \pm 0,0004$ Å pour l'échantillon trempé. A l'erreur près, les deux protocoles ont donc mené à la formation d' UO_{2+x} dont une déviation à la stœchiométrie maximale est de 0,05.

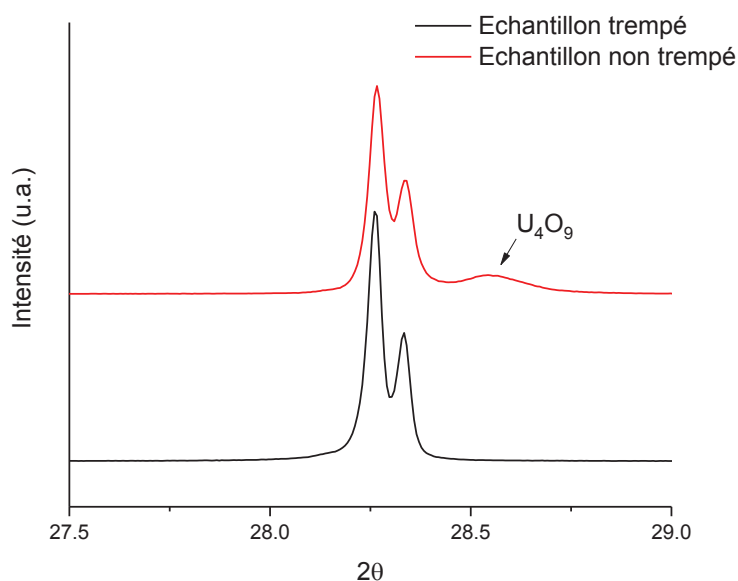


Figure 3.11 : Diffractogrammes centrés sur la raie (111) de l' UO_2 de deux échantillons recuits à 950°C pendant 15 h selon les protocoles A (sans trempe) et B (avec trempe) d'oxydation.

La figure 3.12 compare la transformée de Fourier du spectre EXAFS d'un échantillon d' UO_2 stœchiométrique avec celles de 2 échantillons oxydés à 950 °C pendant 15h, avec ou sans trempe. Notre protocole entraîne bien une formation d' UO_{2+x} lorsque les échantillons subissent une trempe en fin de traitement thermique, visible à la diminution de l'intensité globale de la TF. Néanmoins

cette oxydation est moins importante que celle obtenue pour l'oxydation sous gaz. En l'absence de trempe, le spectre EXAFS et sa TF sont identiques à celui de l' UO_2 stœchiométrique. On met donc ici en évidence une réduction de l' UO_{2+x} en UO_2 lors de la phase de refroidissement des échantillons, en l'absence de trempe mais sous balayage de gaz contenant de l'hydrogène. Ce résultat est en accord avec une étude menée sur l'oxydation de pastilles d' UO_2 sous mélange de gaz 5% $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ (Abrefah *et al.*, 1994). Il a en effet été montré qu'une réduction rapide des échantillons est observée lorsque la composition du gaz est changée pour un mélange sans eau 5% H_2/Ar .

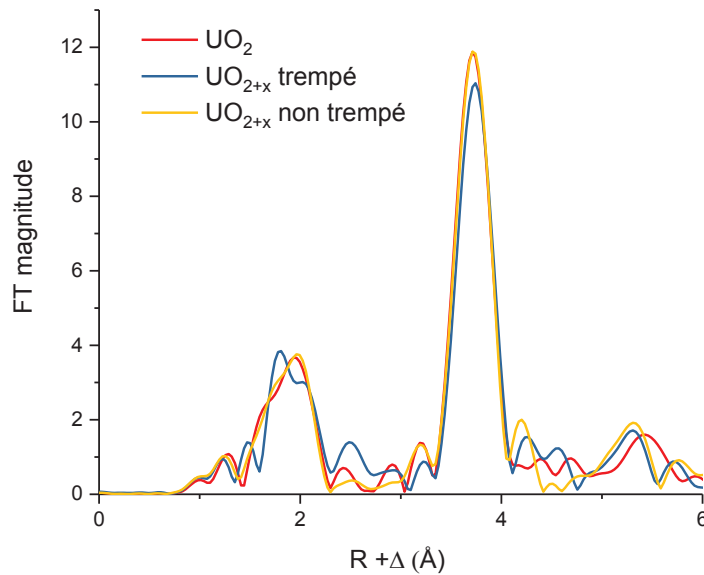


Figure 3.12 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS d'échantillons oxydés selon les protocoles A et B, comparés à un échantillon d' UO_2 stœchiométrique

Nous avons donc choisi d'utiliser le protocole B avec trempe des échantillons pour l'oxydation de nos pastilles. Les échantillons oxydés présentés dans le reste du manuscrit ont ainsi tous été trempés.

1.3.2.3. Traçage de l'oxydation par l'oxygène 18

Afin d'étudier les mécanismes d'oxydation, nous avons réalisé des oxydations à l'oxygène 18. Les profils de concentration de l'oxygène 18 en fonction de la profondeur peuvent ainsi être suivis par SIMS dans nos échantillons et permettent de connaître la profondeur de pénétration de l'oxydation.

Le pourcentage massique d'oxygène 18 dans l'échantillon a été évalué en utilisant la formule

$$\%^{18}\text{O} = \frac{I(\text{U}^{18}\text{O})}{I(\text{U}^{18}\text{O}) + I(\text{U}^{16}\text{O})} \quad (36)$$

Où $I(\text{U}^{18}\text{O})$ est l'intensité du signal U^{18}O en coups. s^{-1} et $I(\text{U}^{16}\text{O})$ celui du signal U^{16}O .

La méthode a été calibrée sur un échantillon vierge dont la teneur en oxygène 18 est égale à son abondance naturelle, soit 0,205 %. Plusieurs profils peu profonds (environ 1 micron) ont été réalisés

sur un échantillon oxydé 15 h à 950 °C avec 30 % d'oxygène 18 afin d'évaluer la reproductibilité de l'étude, puis un profil profond (26 microns) a été tracé de manière à couvrir au maximum la zone oxydée. Ce dernier est présenté en Figure 3.13. On constate que la quantité d'oxygène 18 décroît avec la profondeur de l'échantillon. Nos conditions d'oxydation ne permettent donc pas d'oxyder entièrement l'échantillon. Toutefois le gradient formé est suffisamment faible pour considérer que la quantité d'oxygène est constante dans les premiers 300 nm correspondant à la zone implantée en molybdène.

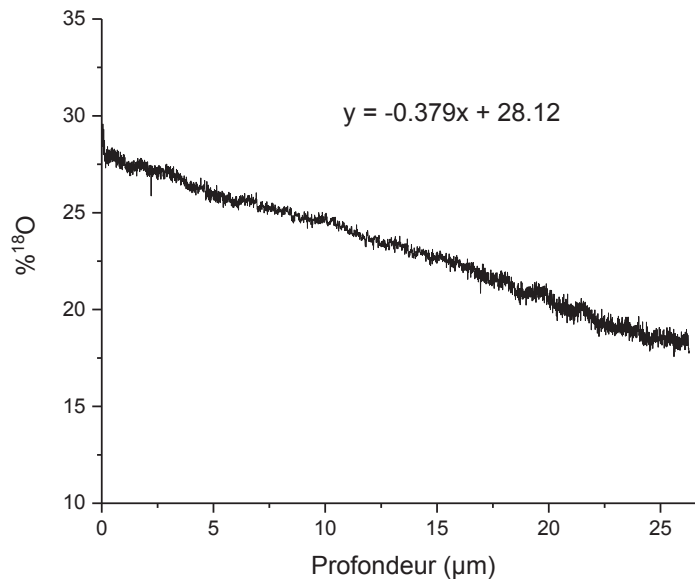


Figure 3.13 : Profil de concentration de l'oxygène 18 dans un échantillon de dioxyde d'uranium oxydé 15 h à 950 °C.

L'équation générale de la diffusion d'une espèce peut être décrite mathématiquement par la loi de Fick simplifiée (équation (37)), en considérant les termes de transport et de relâchement négligeables.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (37)$$

Où C est la concentration de l'espèce, D le coefficient de diffusion.

Sa solution peut être exprimée selon l'équation (38) pour une diffusion depuis la surface d'un échantillon (solide semi-infini) :

$$\frac{C(x, t) - C(0, t)}{C(0, t) - C(x, 0)} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (38)$$

La solution suit donc une loi d'erreur complémentaire *erfc*. Toutefois on peut voir que notre profil de l'oxygène 18 est linéaire, ce qui signifie que nous n'avons pas abrasé suffisamment profondément l'échantillon pour observer le changement de régime de la droite caractéristique de la fonction *erfc*. Nous ne pourrions donc pas déduire de coefficient de diffusion d'après notre profil. Il peut néanmoins nous permettre d'évaluer approximativement la profondeur de pénétration de l'oxygène. On extrapole ainsi à partir de l'équation de la droite la profondeur à laquelle la

concentration en oxygène atteint l'abondance naturelle de l'oxygène 18. Ainsi, d'après la droite, nous avons oxydé nos échantillons sur 74 microns. Connaissant la profondeur de pénétration de l'oxygène, la prise de masse de l'échantillon pendant le recuit et la géométrie de l'échantillon (diamètre et épaisseur de la pastille), on peut déterminer la stœchiométrie de l'échantillon. D'après ces calculs, les échantillons oxydés 15 heures à 950 °C auraient une déviation à la stœchiométrie moyenne x égale à environ 0,05 sur les 74 microns oxydés et de 0,09 en surface, dans la zone implantée en molybdène. Cette valeur est environ deux fois plus grande que celle évaluée par nos techniques de caractérisation ; la profondeur de pénétration des oxygènes doit donc également être également deux fois plus élevée que celle considérée pour le calcul, montrant l'erreur induite par l'extrapolation linéaire. Nous utiliserons donc les valeurs limites de sur-stœchiométrie déterminées par nos caractérisations.

Nous avons également effectué des cartographies par SIMS sur cet échantillon afin d'étudier la répartition de l'oxygène 18 à sa surface. Les signaux de la matrice (^{238}U), de l'oxygène 18 et l'ion polyatomique ($^{238}\text{U}^{18}\text{O}^+$) ont été suivis et sont comparés en Figure 3.14. Les différents grains de la matrice se distinguent bien sur la cartographie de gauche correspondant au signal de la matrice. On retrouve la forme des grains sur les deux cartographies d' ^{18}O , ce qui signifie que l'oxygène est réparti de manière homogène dans l'échantillon.

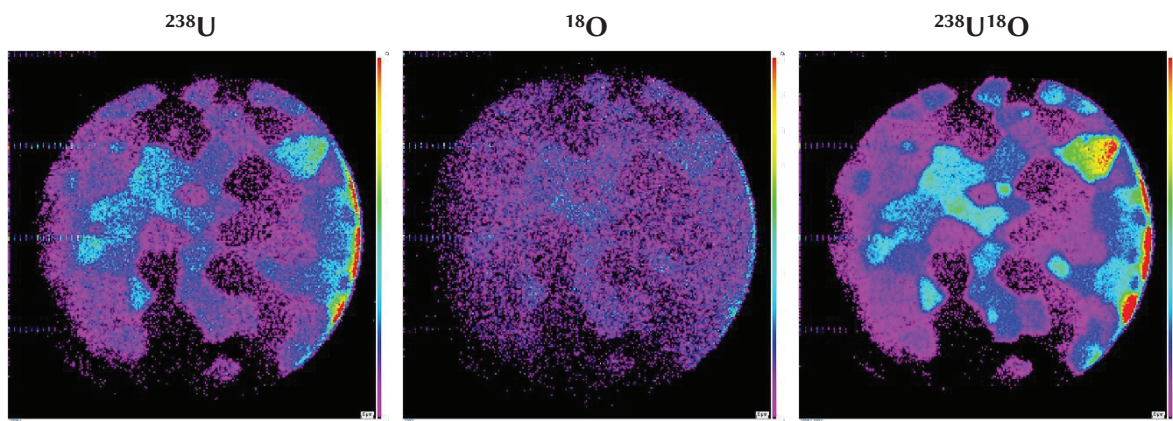


Figure 3.14 : Cartographies SIMS d'un échantillon oxydé à l'oxygène 18 (35%). Signal de la matrice (^{238}U), de l'oxygène 18 et de l'espèce $^{238}\text{U}^{18}\text{O}$.

1.3.2.4. Etude par spectroscopie Raman

Nous avons étudié par Raman l'oxydation des pastilles UO_2 oxydées sous vapeur d'eau. Pour cela, des pastilles oxydées pendant différents temps de recuit et avec différentes teneurs en oxygène 18 ont été analysées.

Evolution des spectres avec l'oxydation

Nous présenterons l'analyse détaillée de la cartographie d'une pastille oxydée pendant 15 h à 950 °C et trempée, en l'absence d'oxygène 18.

Les spectres Raman provenant de différentes zones de l'échantillon (grains ou joints de grain) sont visibles en Figure 3.15 avec, en encart, les résultats des ajustements de deux des spectres. On constate de fortes hétérogénéités dans l'échantillon, en fonction de la localisation du spectre à la surface de l'échantillon. Les bandes U_2 et U_3 , caractéristiques du dioxyde d'uranium sur-

stœchiométrique, sont toujours présentes mais en proportions variables selon le spectre considéré. La bande U^* est également visible aux joints de grains, contrairement aux échantillons stœchiométriques et oxydés sous gaz où elle n'a jamais été observée. On peut également voir que la position de la bande U_2 se décale légèrement vers la position de la U^* . En revanche, aucun décalage n'est observé sur la raie T_{2g} . De nouveau, cette absence de décalage indique que l'on se trouve dans des échantillons comportant un x inférieur à 0,07 ou 0,03 (Elorrieta *et al.*, 2016; Manara & Renker, 2003). Ces résultats sont accord avec la sur-stœchiométrie moyenne calculée précédemment à partir du profil de diffusion de l'oxygène 18.

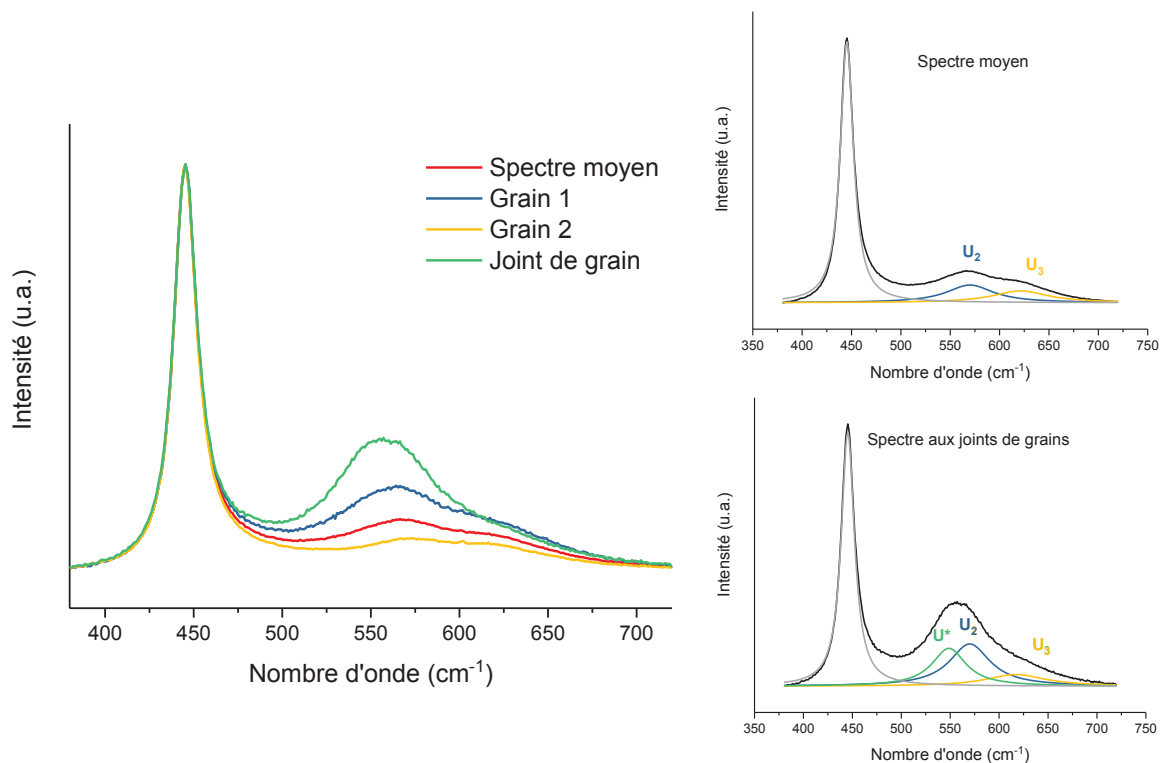


Figure 3.15 : Spectres Raman d'un échantillon oxydé 15h à 950 °C et en encarts ajustements des spectres moyen et joints de grains.

La Figure 3.16 présente les cartographies montrant l'évolution des intensités et positions de certaines des bandes ainsi que le cliché microscope de la zone analysée. On constate une évolution de l'intensité de la bande T_{2g} , permettant de distinguer les grains visibles sur la photo de l'échantillon. Cette bande est en effet sensible à l'orientation cristalline des grains. On peut également voir sur cette cartographie qu'un grain sous-jacent se distingue par un contraste plus foncé au centre de la cartographie, comme déjà observé dans l'étude de Maslova *et al* (Maslova *et al.*, 2017). Ce grain est bien visible sur la cartographie de droite traçant l'intensité de la bande joint de grain U^* . Si l'on s'intéresse maintenant aux évolutions des positions des bandes, on constate que ce grain sous-jacent est également visible par la variation de la position de la T_{2g} et des bandes défauts dont est présenté ici la bande U_3 .

Ces analyses Raman montrent donc que l'oxydation est visible dans nos échantillons mais qu'une forte hétérogénéité est observée. La bande U^* caractéristique des joints de grains apparait ici, contrairement aux échantillons de dioxyde d'uranium stœchiométriques et oxydés sous gaz.

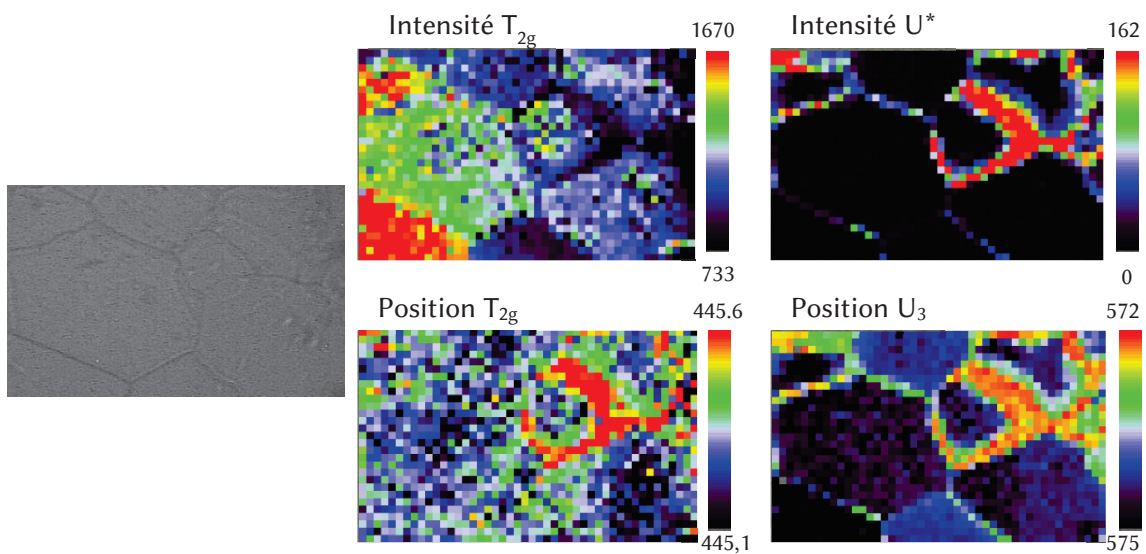


Figure 3.16 : Cartographies Raman d'un échantillon oxydé 15 h à 950 °C.

Effet de l'oxygène 18

Nous avons étudié l'impact de la teneur en oxygène 18 sur les spectres Raman d'échantillons oxydés. Pour cela, trois échantillons oxydés dans des conditions similaires, 15 heures à 950 °C, mais contenant différentes proportions d'oxygène 18 ont été analysés.

Nous présenterons ici les variations de position de la bande T_{2g} , une étude ayant montré que la présence d'oxygène 18 (98 %) induit son décalage vers les basses fréquences (Lv *et al.*, 2015). Les spectres Raman de différentes zones d'un échantillon oxydé 15 heures à 950 °C avec 35 % d'oxygène 18 sont visibles en Figure 3.17.

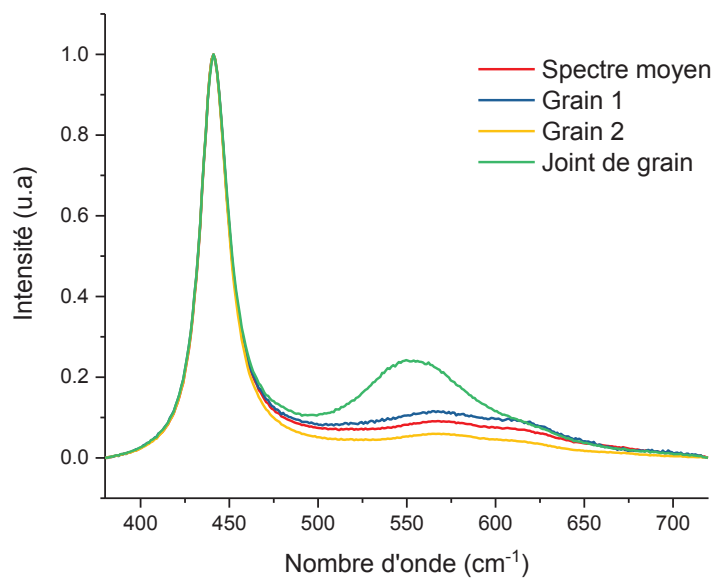


Figure 3.17 : Spectres Raman d'un échantillon oxydé sous vapeur d'eau enrichie à hauteur de 35 % en oxygène 18.

De nouveau, on peut voir de fortes hétérogénéités au sein de l'échantillon en fonction des grains analysés ou des joints de grains. On constate également que la raie T_{2g} est centrée sur 441 cm^{-1} , contre $445,3 \text{ cm}^{-1}$ dans l'échantillon oxydé sans oxygène 18. Ceci nous indique que de l'oxygène 18 est bien présent dans l'échantillon (Lv *et al.*, 2015).

La position de la raie T_{2g} est quasiment constante sur toute la surface analysée de l'échantillon, à l'exception des spectres présentant une bande U^* où un léger décalage vers les hautes fréquences est observé. Ce constat est vérifié sur chacun de nos échantillons oxydés. Cela indique que l'oxygène 18 est réparti de manière homogène dans l'échantillon, en bon accord avec les cartographies SIMS. En outre, cela montre également que nous n'avons pas d'impact de l'oxydation sur la bande T_{2g} et que nos échantillons sont donc faiblement oxydés.

La Figure 3.18 présente les bandes T_{2g} d'échantillons contenant 0, 20 et 35 % d' ^{18}O . Deux échantillons contenant 35 % d'oxygène 18 ont été analysés afin d'évaluer l'erreur sur la détermination de la position de la bande. Les positions sont indiquées directement sur la figure 3.18.

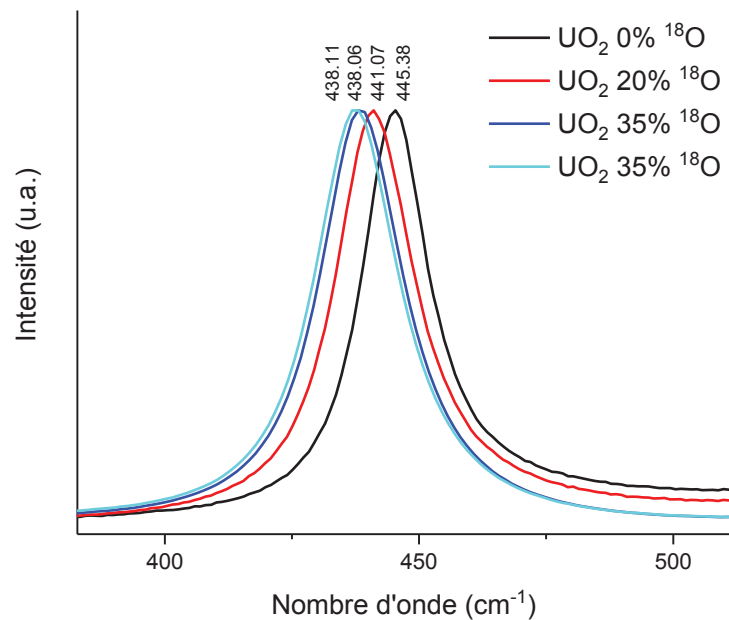


Figure 3.18 : Spectres Raman centrés sur la bande T_{2g} de quatre échantillons d' UO_2 contenant 0, 20 et 35 % d'oxygène 18.

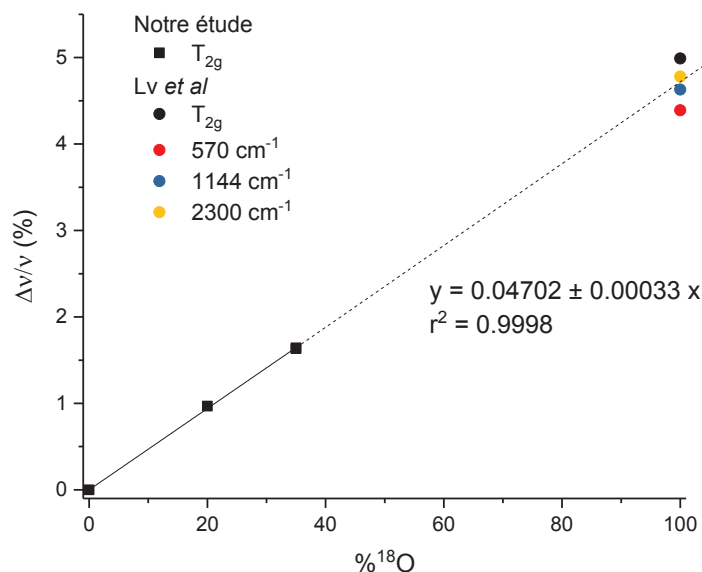


Figure 3.19 : Décalage en position de raies Raman UO₂ en fonction de la teneur en oxygène 18 des échantillons analysés.

Le décalage de la bande T_{2g} (en %) a été tracé en fonction de la concentration en oxygène 18 des échantillons (Figure 3.19). Les points peuvent être ajustés par une régression linéaire. La position de la raie T_{2g} peut ainsi être reliée à la teneur en oxygène 18 par l'équation (39).

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} (\%) = (0,04702 \pm 0,00033) \%^{18}\text{O} \quad (39)$$

Les données de Lv *et al* ont été ajoutée à la Figure 3.19, pour les raies à 441 cm⁻¹ (T_{2g}), 570 cm⁻¹, 1144 cm⁻¹ et 2300 cm⁻¹. On constate un très bon accord avec nos valeurs. Il semblerait donc que toutes les bandes Raman soit impactées de la même manière par la présence d'oxygène 18. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature dans d'autres matériaux, par exemple dans le Zircaloy-4 (Kasperski *et al.*, 2017).

Ces analyses nous ont permis de mettre en évidence que le protocole d'oxydation sous vapeur d'eau permettait la formation d'UO_{2+x} sans que la phase U₄O₉ soit observée. Elles ont aussi montré, grâce au traceur ¹⁸O, qu'il induisait un faible gradient d'oxygène dans la zone implantée du molybdène qui pourra donc être considérée de stœchiométrie constante pour l'étude du molybdène. Les analyses DRX, EXAFS et Raman montrent que la stœchiométrie de ces échantillons est inférieure à 2,04 sur les trois premiers micromètres (profondeur de pénétration de la DRX). D'autre part, les analyses SIMS et Raman de l'oxygène 18 montrent que le protocole conduit à une pénétration homogène de l'oxygène dans les échantillons. Nous avons également mis en évidence en Raman que ce protocole d'oxydation induit un comportement particulier aux joints de grain du matériau.

2. Etude de la migration thermique du molybdène

2.1. Traitements thermiques

Nous souhaitons simuler les conditions de températures représentatives d'un transitoire accidentel en réacteur à l'aide de recuits hautes températures. Comme vu au chapitre précédent, pour ne pas dépasser la température de frittage des échantillons, nous avons effectué ces recuits à 1600 °C et sous atmosphère réductrice (Varigon 5) afin de s'assurer du maintien de la stœchiométrie des échantillons d'UO₂ pendant le recuit. Les durées de recuit varient de 4 à 24 h au palier de température. Nous avons réalisé ces recuits sur des échantillons implantés à 10¹⁵ et 10¹⁶ Mo.cm⁻² de manière à étudier l'influence de la concentration en molybdène sur sa migration thermique.

Les échantillons d'UO_{2+x} ont été recuits sous atmosphère réductrice (Varigon 5) ou sous atmosphère neutre (argon ultra-pur). Les recuits ont duré 4 à 20 h. Seule la fluence de 10¹⁵ Mo.cm⁻² a été étudiée.

2.2. Etude de l'évolution des profils de concentration par SIMS

2.2.1. Profils de concentration du molybdène

Le chapitre 2 a présenté la méthodologie et le traitement de données mis en place pour l'exploitation des résultats SIMS. Nous avons vu que l'utilisation d'un porte-échantillon rotatif lors de l'acquisition SIMS permettait de réduire efficacement le phénomène d'abrasion préférentielle des grains et ainsi les fluctuations induites sur les signaux collectés, notamment importantes pour une matrice d'UO₂. Particulièrement, nous avons montré sur les profils de Mo tels qu'implantés, que la faible variation des aires des profils entre les différents cratères et l'utilisation du RSF lors de l'exploitation des données autorisaient une comparaison des profils entre eux, avec une erreur de 10% sur la concentration et de 15 nm sur la profondeur.

Les profils de concentration du Mo dans UO₂ après recuit à 1600°C sous Varigon 5 sont présentés en Figure 3.20 pour les deux fluences d'implantation : 10¹⁵ Mo.cm⁻² (Figure a)) et 10¹⁶ Mo.cm⁻² (Figure b)). Ils sont comparés aux profils théoriques SRIM et à ceux d'échantillons tels qu'implantés. Les profils du Mo pour les échantillons implantés à 10¹⁵ at.cm⁻² correspondent à trois échantillons différents. En revanche, pour la fluence de 10¹⁶ Mo.cm⁻², les deux profils en température correspondent à un seul et même échantillon, provenant du lot G, recuit une première fois 4 heures, puis une seconde fois pendant 20 heures, portant le total à 24 heures de recuit. Pour des questions de lisibilité seules les barres d'erreur des profils tels qu'implantés ont été tracées.

On constate que, quelle que soit la fluence en molybdène, les profils sont similaires entre eux aux erreurs près. Cela signifie que le molybdène n'a pas migré dans nos échantillons pour ces conditions de recuits. Le molybdène est donc stable dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique à 1600 °C pour des recuits sous atmosphère réductrice allant jusqu'à 24 heures et pour des fluences de 10¹⁵ et 10¹⁶ at.cm⁻².

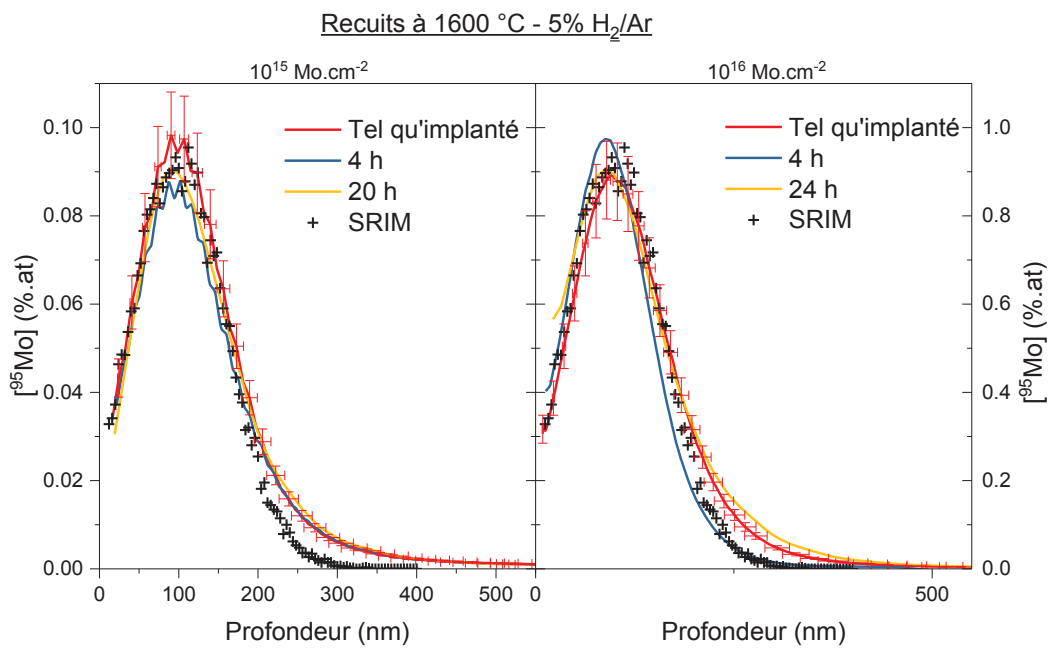


Figure 3.20 : Profils de concentration du Mo implanté dans UO₂ à 10¹⁵ at.cm⁻² (a) et 10¹⁶ at.cm⁻² (b) après recuit à 1600 °C sous Varigon 5.

Deux échantillons sur-stœchiométriques implantés en molybdène à 10¹⁵ at.cm⁻² ont été recuits à 1600 °C sous argon ultra-pur pendant 4 ou 20 h. Toutefois seul l'échantillon recuit pendant 4h a pu être analysé par SIMS et seul ce profil de concentration correspondant est donc présenté en Figure 3.21. Il est comparé à un profil tel qu'implanté.

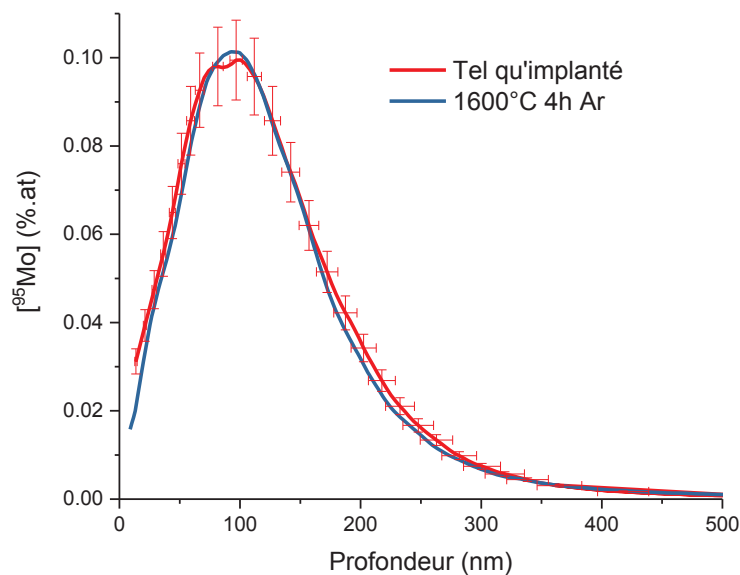


Figure 3.21 : Profils de concentration du Mo implanté dans UO_{2+x} à 10¹⁵ at.cm⁻² après recuits à 1600°C sous Ar.

L'absence de variation du profil du molybdène après recuit indique qu'il n'y a pas de relâchement du molybdène lors du recuit sous conditions neutres argon pendant 4 h.

2.2.2. Exploitation des résultats

A partir de ces résultats, nous avons déterminé les coefficients de migration du molybdène pour chacune de nos conditions de recuit. On résout pour cela l'équation de Fick (équation (40)) qui décrit les trois processus de migration : la diffusion, le transport et le relâchement.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \langle v \rangle \frac{\partial C}{\partial x} + kC \quad (40)$$

Où C est la concentration de l'espèce qui migre, D est le coefficient de diffusion, v est la vitesse de transport et k le coefficient de relâchement.

Ces trois processus se distinguent par une évolution caractéristique du profil de concentration. La diffusion se caractérise par un élargissement des profils, le transport par un déplacement du profil dans une direction préférentielle et le relâchement par une diminution de l'aire totale du profil. Ces trois processus peuvent intervenir de manière simultanée.

La résolution de l'équation de Fick est effectuée à partir des conditions initiales et aux limites des profils de concentration, à partir desquelles peuvent être déterminées les solutions analytiques pour chacun des processus.

Dans le cas d'une diffusion, c'est-à-dire quand les termes relâchement et transport de l'équation de Fick sont négligeables, cette équation a pour solution analytique l'équation d'une gaussienne dont l'écart-type σ est donné par la relation (41).

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (41)$$

En considérant cette équation à deux temps particuliers (t_f et t_i), on trouve la relation (42).

$$D = \frac{\sigma_f^2 - \sigma_i^2}{2\Delta t} \quad (42)$$

Où D est le coefficient de diffusion exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Δt est obtenu par $t_f - t_i$ et s'exprime en s, σ_i et σ_f sont les écarts type du profil du Mo avant et après recuit (en cm).

L'incertitude $u(D)$ sur la valeur du coefficient de diffusion est calculée par la méthode des variances en considérant l'incertitude sur le temps négligeable. La relation (43) donne l'expression de $u(D)$.

$$u(D) = \frac{1}{\Delta t} \sqrt{\sigma_f^2 \cdot u(\sigma_f)^2 + \sigma_i^2 \cdot u(\sigma_i)^2} \quad (43)$$

Où les incertitudes sur les écart-types ont été prises égales à la résolution Δx de la technique.

La vitesse de transport se calcule en utilisant l'équation (44) et en considérant la différence de position des profils ($x_f - x_i$). Son incertitude s'exprime selon la relation (45).

$$\langle v \rangle = \frac{x_f - x_i}{\Delta t} \quad (44)$$

$$u(\langle v \rangle) = \frac{1}{\Delta t} \sqrt{u(x_f)^2 + u(x_i)^2} \quad (45)$$

Où x_f est la position finale du profil et x_i sa position initiale et s'expriment en cm et $u(x_f)$ et $u(x_i)$ leurs incertitudes respectives.

Enfin, dans le cas d'un relâchement, le coefficient de relâchement et son incertitude s'expriment par les relations (46) et (47).

$$k = \frac{\ln \frac{A_i}{A_f}}{\Delta t} \quad (46)$$

$$u(k) = \frac{1}{\Delta t} \sqrt{\left(\frac{u(A_i)}{A_i A_f}\right)^2 + \left(\frac{A_i u(A_f)}{A_f^2}\right)^2} \quad (47)$$

Où A_i et A_f désignent respectivement l'aire du profil initial et final, et $u(A_i)$ et $u(A_f)$ les incertitudes associées.

Les profils du molybdène ont été ajustés par des gaussiennes et les écart-types, aires et positions du maximum ont été calculés en tenant compte de la résolution en profondeur Δx valant $1,5 \times 10^{-6}$ cm. Les valeurs des coefficients D et $\langle v \rangle$ ont été déterminées pour chacune de nos conditions de recuit. Les valeurs sont fournies dans le Tableau 3.3. Pour l'échantillon où un relâchement du Mo a été constaté, k a également été calculé en supposant un relâchement constant tout au long du recuit.

Tableau 3.3 : Coefficients de diffusion thermique maximaux et vitesses de transport du molybdène pour des recuits à 1600 °C d'échantillons d' UO_2 et d' UO_{2+x} .

Matrice	Fluence du Mo (at.cm ⁻²)	Atmosphère de recuit	D (cm ² .s ⁻¹)	$\langle v \rangle$ (cm.s ⁻¹)
UO_2	10^{15}	Varigon 5	$(1,5 \pm 2,1) \times 10^{-16}$	$(5,0 \pm 2,9) \times 10^{-11}$
	10^{16}	Varigon 5	$(1,3 \pm 1,8) \times 10^{-16}$	$(4,2 \pm 2,9) \times 10^{-11}$
UO_{2+x}	10^{15}	Argon	$(1,4 \pm 1,9) \times 10^{-16}$	$(5,0 \pm 2,9) \times 10^{-11}$

Nous remarquons que les coefficients de diffusion du molybdène sont similaires entre eux quelle que soit la stœchiométrie de l'échantillon et l'atmosphère de recuit, et les valeurs très faibles obtenues sont en accord avec les observations expérimentales.

Ces résultats seront confrontés à ceux de la littérature dans la partie discussion.

3. Etude de l'évolution microstructurale des échantillons recuits

Nous avons cherché à caractériser l'évolution de la microstructure du dioxyde d'uranium sous l'effet de la température et de l'implantation de Mo par spectroscopie Raman et DRX.

3.1.1. Echantillons tels qu'implantés

Plusieurs échantillons tels qu'implantés en molybdène ont été analysés par DRX afin de caractériser l'état initial de la matrice. La Figure 3.22 présente les diffractogrammes de deux échantillons de dioxyde d'uranium stœchiométriques implantés à 10^{15} et 10^{16} at.cm^{-2} et d'un échantillon sur-stœchiométrique implanté à 10^{16} at.cm^{-2} . A titre de comparaison est également représenté le diffractogramme d'un échantillon d' UO_2 vierge.

On constate l'apparition d'un massif aux bas angles sur chacun des pics du diffractogramme des échantillons implantés. Un décalage des pics vers les bas angles est caractéristique d'une dilatation du paramètre de maille. L'implantation ionique engendre en effet des déformations de la maille à l'origine d'une dilatation du réseau cristallin. La couche implantée étant de faible épaisseur par rapport à la profondeur sondée par les rayons X dans l'échantillon (environ 1 micron pour la raie (111)), le signal de l' UO_2 vierge se distingue toujours. Le paramètre de maille ajusté est de 5,4470 Å en moyenne pour ces échantillons implantés. On remarque également que le diffractogramme de l'échantillon implanté à 10^{16} Mo.cm^{-2} diffère légèrement de ceux implantés à 10^{15} Mo.cm^{-2} .

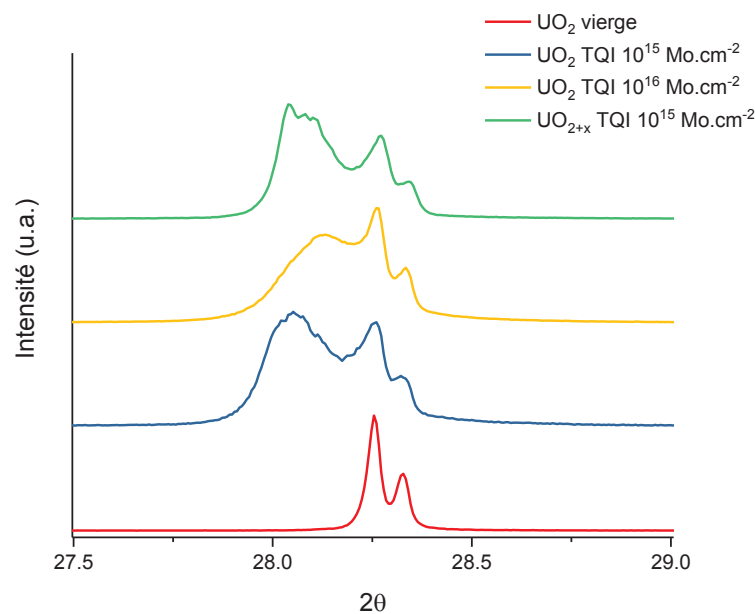


Figure 3.22 : Diffractogrammes d'échantillons UO_2 et UO_{2+x} tels qu'implantés en molybdène autour de la raie (111).

Deux échantillons implantés à 10^{15} Mo.cm^{-2} (UO_2 et UO_{2+x}) ont également été analysés par spectroscopie Raman. Leurs spectres sont visibles en Figure 3.23 et sont comparés à celui d'un échantillon vierge. L'implantation de l'échantillon UO_2 entraîne une forte déstructuration de l'échantillon visible à l'apparition d'un massif de bandes de défauts (U_1, U_2, U_3) intense.

La comparaison des spectres moyens montre que l'endommagement de la structure est moins important dans le cas d'un échantillon préalablement oxydé que dans UO_2 stœchiométrique. On constate l'apparition de la bande U^* aux joints de grains dans cet échantillon, qui s'accompagne d'une augmentation globale de l'intensité du massif de défauts. Les ajustements des spectres joints

de grains et moyen sont montrés en Figure 3.24. Ils montrent que l'augmentation de l'intensité du massif est effectivement liée à l'apparition de bande joint de grains U^* mais qu'il est également corrélé à une augmentation de l'intensité de la bande de défauts U_2 .

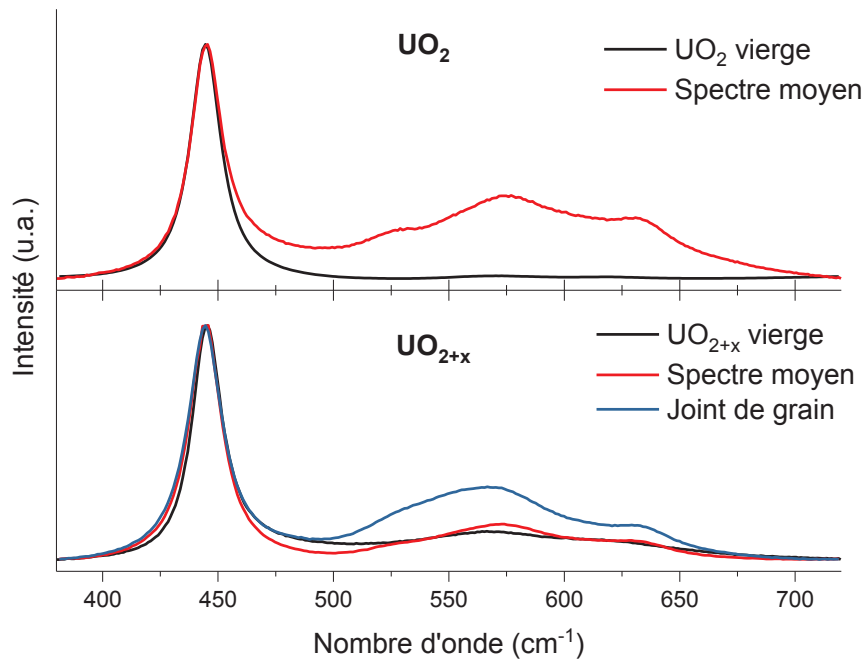


Figure 3.23 : Spectres Raman de deux échantillons tels qu'implantés $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$. En haut : UO_2 . En bas : UO_{2+x} .

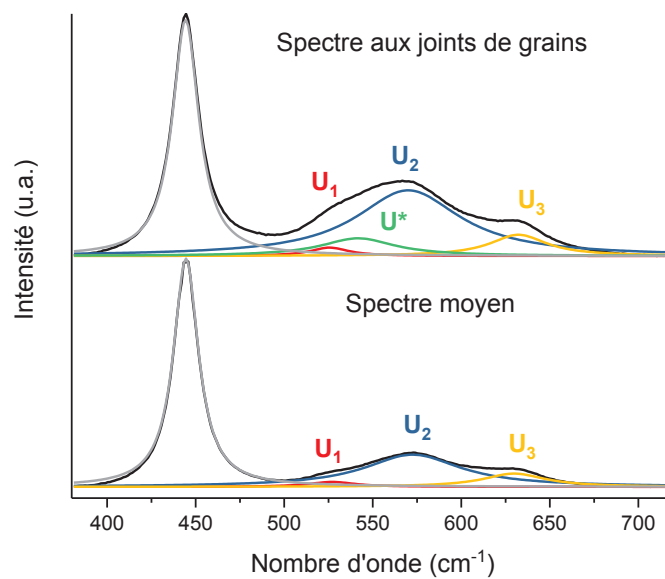


Figure 3.24 : Ajustement des spectres moyen et joints de grains d'un échantillon UO_{2+x} tel qu'implanté $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$.

3.1.2. Echantillons recuits

Nous avons comparé les spectres Raman d'un échantillon vierge d' UO_2 , un échantillon tel qu'implanté ($10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$) et les échantillons recuits quatre et vingt heures sous Varigon 5. Les spectres Raman correspondant sont présentés en Figure 3.25.

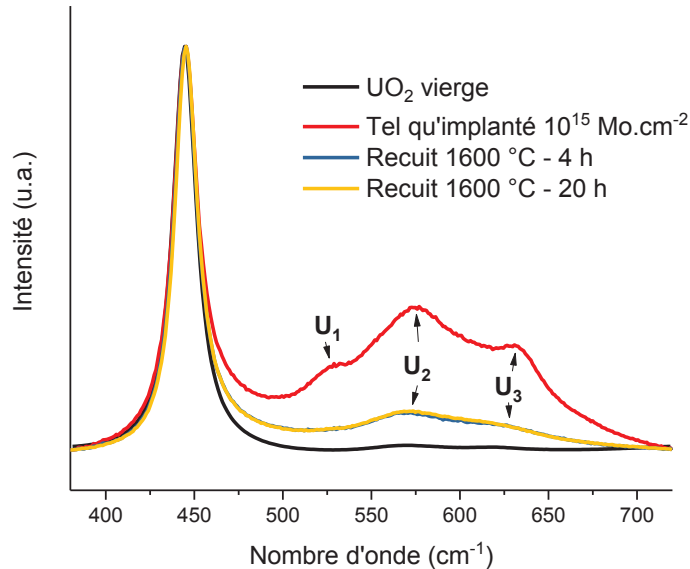


Figure 3.25 : Spectres Raman d'échantillons d' UO_2 implantés en Mo à une fluence de $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ puis recuits à 1600 °C sous atmosphère réductrice pendant 4 ou 20h, d'un échantillon tel qu'implanté à la même fluence et d'un échantillon vierge.

Le spectre tel qu'implanté présente un triplet de bandes de défauts intenses alors que les échantillons recuits quatre et vingt heures ont des bandes de défauts peu intenses. La bande T_{2g} est moins dissymétrique et d'intensité plus grande dans les échantillons recuits, bien que sa largeur à mi-hauteur soit similaire à celle du tel qu'implanté. Les ratios d'intensités des bandes U_2 et U_3 sur l'intensité de la bande T_{2g} sont comparés dans le Tableau 3.26. Seule la valeur moyenne obtenue sur toute la cartographie est montrée, car aucune différence entre joint de grain et grain n'a été mise en évidence dans les échantillons stœchiométriques. Quel que soit le ratio suivi, on constate les mêmes tendances : l'implantation a induit l'apparition de bandes de défauts intenses, comme montré précédemment sur les spectres bruts, alors que les recuits ont bien guéri une partie des défauts. Les deux durées de recuits donnent des résultats équivalents bien qu'une diminution un peu plus faible des ratios soit observée pour le recuit de 4 h.

On voit donc que l'on a recuit la majorité des défauts induits par l'implantation du molybdène. La similarité des profils recuits (à 4 h et à 20 h) indique d'une part qu'un recuit de quatre heures suffit *a priori* à guérir les défauts d'implantation et d'autre part, qu'il n'y a plus de modification apparente (par Raman) de la structure UO_2 après 4 h.

Figure 3.26 : Evolution des ratios d'intensité des bandes de défauts U_2 et U_3 par rapport à l'intensité de la bande T_{2g} .

Echantillon	$I_{U_2}/I_{T_{2g}}$	$I_{U_3}/I_{T_{2g}}$
UO ₂ vierge	0,01	0,004
UO ₂ tel qu'implanté 10^{15} Mo.cm ⁻²	0,4	0,22
UO ₂ recuit 4h	0,044	0,032
UO ₂ recuit 20h	0,052	0,042

Toutefois, on constate que les spectres des échantillons recuits restent éloignés du spectre de l'échantillon vierge où les bandes de défauts sont quasiment indécélables. On suppose que les bandes de défauts restantes après recuit peuvent être attribuées à la présence du molybdène dans la microstructure de UO₂.

Si l'on compare maintenant les spectres Raman moyens d'échantillons d'UO_{2+x} implantés et recuits (Figure 3.27), on constate que les conditions de recuits thermiques induisent des évolutions différentes des bandes de défauts. Deux temps de recuit sous atmosphère neutre (argon) permettant de garder la sur-stoechiométrie sont présentés.

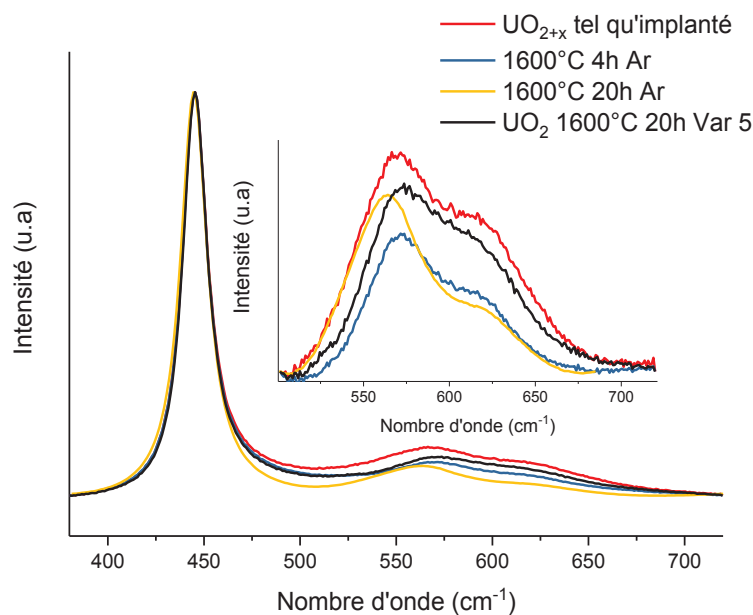


Figure 3.27 : Spectres Raman d'échantillons d'UO_{2+x} initialement implantés à 10^{15} Mo.cm⁻² et recuits.

Pour les deux temps de recuit, on observe une diminution globale du massif de défauts par rapport à l'échantillon tel qu'implanté ou à l'échantillon d'UO₂ recuit 20 h sous Varigon 5. La comparaison des deux temps de recuit semble montrer que l'échantillon recuit 20 h est plus oxydé que celui recuit 4 h : sa bande U_2 est plus intense et décalée en position vers 550 cm⁻¹. Nous avons aussi noté des différences importantes sur l'évolution des bandes de défauts dans les grains et dans les joints de grain des échantillons d'UO_{2+x} recuits sous Ar, cette observation ayant déjà été faite dans l'UO_{2+x} vierge et implanté.

Ces variations peuvent être mises en évidence par suivi des intensités des bandes de défauts dans chacun des échantillons. Les intensités moyennes des deux bandes U_3 et U^* normalisées sur celle de la T_{2g} sont présentées dans le Tableau 3.4. Les valeurs issues des grains et joints de grains sont comparées.

Tableau 3.4 : Intensités, dans les grains et aux joints de grains, des bandes de défauts U_3 et U^* normalisées sur l'intensité de la bande T_{2g} pour les échantillons UO_{2+x} recuits.

Ratio d'intensités Zone analysée	$I_{U_3}/I_{T_{2g}}$		$I_{U^*}/I_{T_{2g}}$	
	Grain	Joint de grain	Grain	Joint de grain
UO_{2+x} tel qu'implanté	0,035	0,087	0,020	0,13
UO_{2+x} 1600°C 4h Ar	0,052	-	-	0,10
UO_{2+x} 1600°C 20 h Ar	0,015	0,005	0,012	0,10

L'intensité de la bande U_3 décroît lorsque l'échantillon est recuit sous argon pendant 20 heures mais augmente dans le grain pour l'échantillon recuit 4 h. Aux joints de grains, l'intensité de la bande U^* reste presque constante entre l'échantillon tel qu'implanté et les échantillons recuits sous argon alors qu'elle diminue fortement voire disparaît dans le grain pour l'échantillon recuit 4h sous argon. L'échantillon recuit 20 h sous argon est possiblement plus oxydé que celui recuit 4h. L'échantillon recuit 20h sous argon n'ayant pas été analysé par SIMS, nous ne pourrions toutefois pas mettre en relation les évolutions microstructurales constatés avec le comportement du molybdène.

Ces résultats montrent que la bande U^* est, dans nos échantillons, une signature de l'état d'oxydation de la matrice. En effet, sa présence et son intensité aux joints de grains sont corrélées à l'état d'oxydation du matériau.

3.1.3. Diffraction des rayons X

Les modifications structurales induites par les recuits thermiques ont également été étudiées par diffraction des rayons X.

La Figure 3.28 présente le diffractogramme d'un échantillon de dioxyde d'uranium stœchiométrique implanté à 10^{15} Mo.cm⁻² et recuit 20 heures sous argon. Cette figure indique que le recuit induit une disparition du massif de pic caractéristique de la zone telle qu'implantée. Une restructuration de la matrice s'opère donc pour ces conditions de recuits. Les bandes de défauts visibles en Raman seraient donc attribuées à l'oxydation du combustible plutôt qu'à l'endommagement de la matrice par le molybdène. On voit d'ailleurs l'apparition en faible quantité d'une phase U_4O_9 visible à droite de la raie UO_2 .

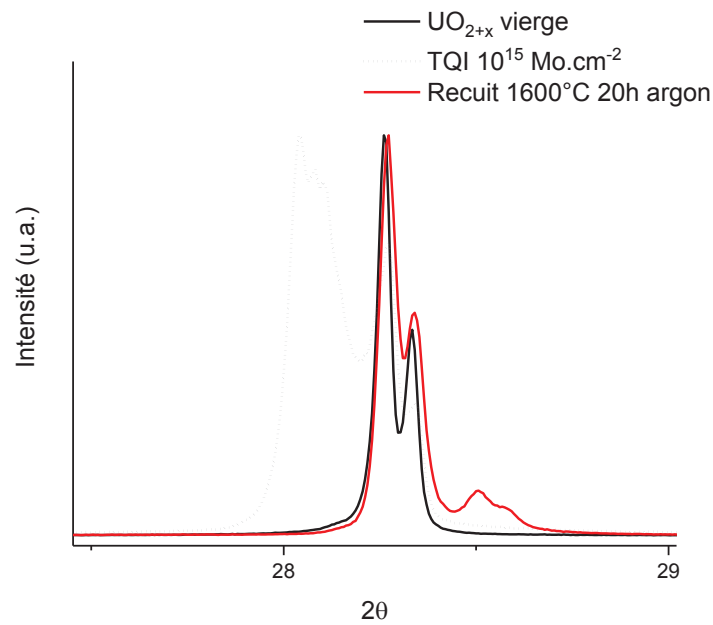


Figure 3.28 : Diffractogrammes centrés sur la raie (111) d'échantillons d' UO_{2+x} recuit à 1600°C sous argon pendant 20h, vierge et tel qu'implanté à $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$.

Nous avons réalisé des ajustements des diffractogrammes afin d'extraire le paramètre de maille et la largeur des raies à mi-hauteur (cf. Tableau 3.5). Les résultats montrent que le paramètre de maille après recuit des échantillons est similaire, à l'erreur près, à celui de l'échantillon vierge, quel que soit la matrice étudiée. De même, la largeur à mi-hauteur tend vers celle des échantillons vierges. Cela confirme que les recuits ont permis la guérison des défauts d'implantation sans induire de nouveaux défauts.

Tableau 3.5 : Résultats des ajustements DRX pour les échantillons UO_2 et UO_{2+x} recuits comparés aux résultats des échantillons vierges et tels qu'implantés $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$.

	a (Å)	$\Delta a/a$ (%)	FWHM
UO_2			
UO_2 vierge	$5,4716 \pm 0,0002$	-	0,004
TQI	$5,4744 \pm 0,0009$	0,05	1,638
Recuit 1600°C 20h	$5,4722 \pm 0,0004$	0,01	0,004
UO_{2+x}			
UO_{2+x} vierge	$5,4721 \pm 0,0004$	-	0,008
TQI	$5,4691 \pm 0,0005$	-0,05	0,008
Recuit 1600°C 20h Ar	$5,4719 \pm 0,0009$	0,01	0,010

D'autre part, on note l'apparition de nouvelles raies de diffraction sur tous les diffractogrammes des échantillons implantés en Mo et recuits (UO_2 et UO_{2+x}) 20 h sous Varigon 5 ou sous argon, à $25,6$, $35,2$, $37,8$, $43,3$, $52,5$ et $57,5^\circ$. Ces raies sont montrées sur la Figure 3.29. Ces nouvelles raies n'apparaissant pas dans les échantillons non implantés et recuits sous Varigon 5, nous pouvons donc

conclure qu'elles sont liées à la présence de molybdène dans nos échantillons. Ce constat a déjà été effectué dans une étude menée sur l'incorporation de molybdène dans l' UO_2 où les auteurs observaient l'apparition de nouvelles raies de diffraction, à des positions différentes des nôtres, en présence de fortes concentration de molybdène (Ha *et al.*, 2011). Les auteurs les ont attribuées à l'incorporation du Mo dans la matrice UO_2 .

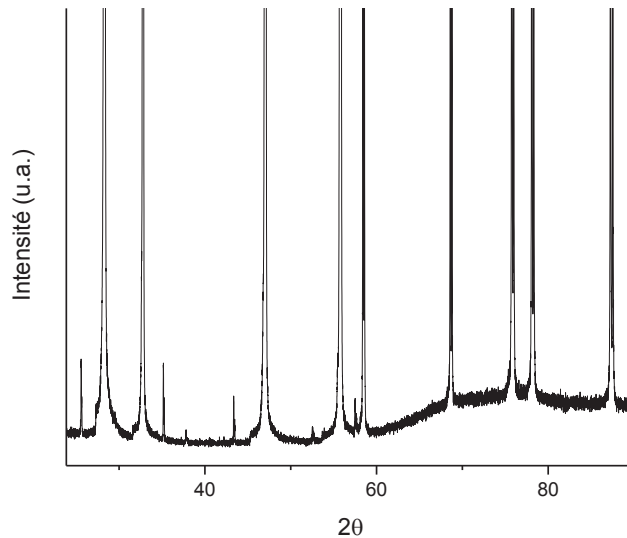


Figure 3.29 : Zoom sur les nouvelles raies de diffraction observées sur les échantillons recuits d' UO_2 et UO_{2+x} implantés en Mo et recuits 20 h sous Varignon 5 ou argon.

4. Etude des mécanismes d'incorporation du Mo dans UO_2 par calculs DFT

4.1. Etude dans UO_2

L'implantation de molybdène dans le dioxyde d'uranium va majoritairement induire la formation de paires de Frenkel (PF_O ou PF_U). De manière à simuler une structure proche de l'état de la matrice après implantation, nous allons dans cette partie nous intéresser à l'incorporation du Mo dans des lacunes d'uranium ou d'oxygène à proximité ou éloignées d'interstitiels de même nature afin de simuler la création des paires de Frenkel liées ou dissociées. Cela nous permettra d'évaluer si le molybdène est énergétiquement stable dans notre structure après implantation et avant les recuits thermiques. Les configurations testées sont les suivantes : Mo en position interstitielle à proximité d'une lacune d'uranium et avec un interstitiel d'uranium éloigné ($\text{I}_{\text{Mo}_-\text{V}_\text{U}_-\text{I}_\text{U}}$), Mo en position interstitielle à proximité d'une lacune d'uranium et d'un interstitiel d'uranium ($\text{I}_{\text{Mo}_-\text{V}_\text{U}_+\text{I}_\text{U}}$), Mo dans une lacune d'uranium et à proximité d'un interstitiel d'uranium ($\text{MoV}_{\text{U}+\text{I}_\text{U}}$), Mo dans une lacune d'uranium avec l'interstitiel d'uranium loin de cette configuration ($\text{MoV}_{\text{U}_-\text{I}_\text{U}}$), Mo en position interstitielle à proximité d'une lacune d'oxygène avec un interstitiel d'oxygène éloigné ($\text{I}_{\text{Mo}_-\text{V}_\text{O}_-\text{I}_\text{O}}$), Mo en position interstitielle à proximité d'une lacune d'oxygène et d'un interstitiel d'oxygène ($\text{I}_{\text{Mo}_-\text{V}_\text{O}_+\text{I}_\text{O}}$), Mo dans une lacune d'oxygène et à proximité d'un interstitiel d'oxygène ($\text{MoV}_{\text{O}+\text{I}_\text{O}}$) et enfin Mo dans une lacune d'oxygène avec l'interstitiel loin de cette configuration ($\text{MoV}_{\text{O}_-\text{I}_\text{O}}$). A titre

de comparaison, nous avons également calculé les configurations pour lesquelles Mo est en position interstitielle (I_{Mo}) et dans une lacune d'uranium (MoV_U).

La figure 3.30 illustre les différentes configurations testées à l'exception du Mo dans une lacune d'uranium. Les atomes d'oxygène sont représentés en marron, les atomes d'uranium en bleu et le molybdène en orange. Les cercles noirs signalent la présence d'un interstitiel et/ou d'une lacune. Les configurations ont été tracées à l'aide du logiciel VESTA (Meredig *et al.*, 2010) Les liaisons indiquent, à titre indicatif, les distances O-Mo inférieures à 2,6 Å. Que ce soit en position interstitielle ou dans une lacune d'uranium, la distance Mo-O est de 2,4 Å.

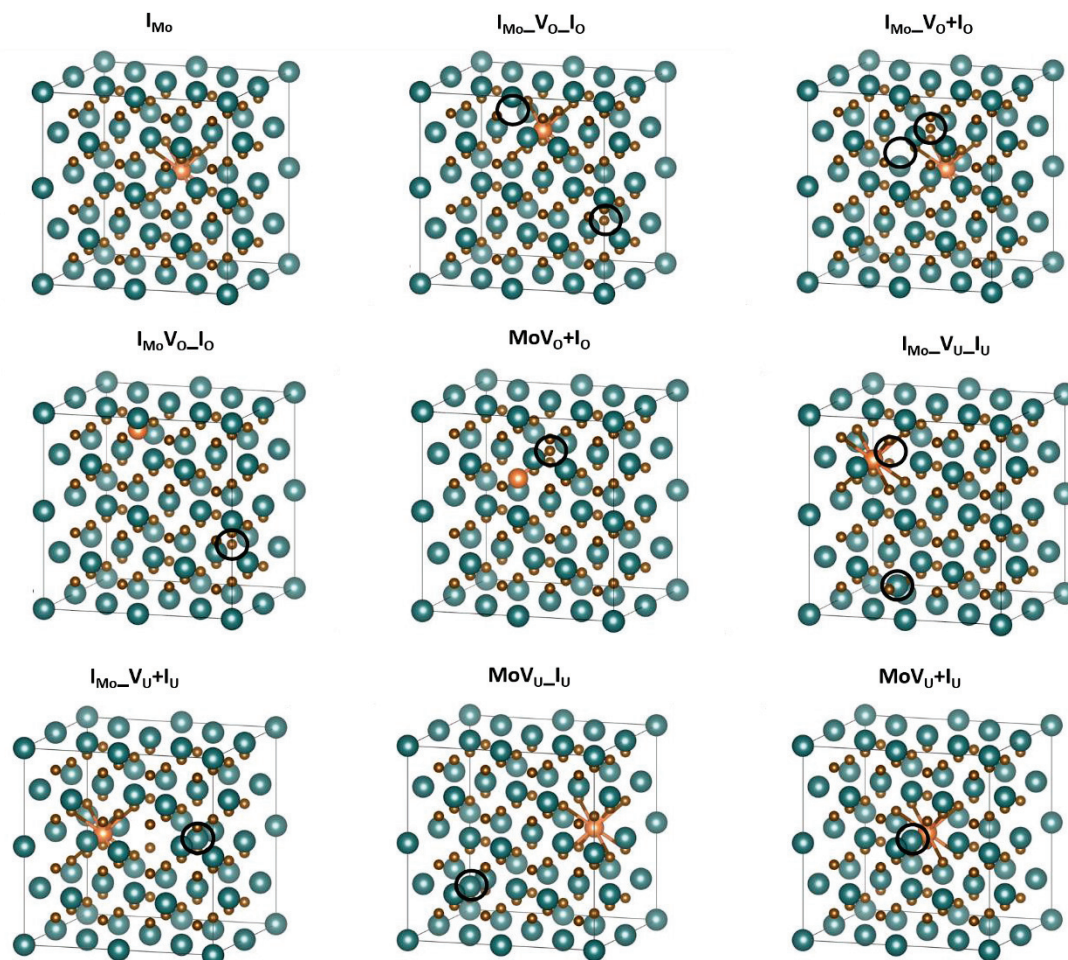


Figure 3.30 : Configurations testées pour l'étude de l'incorporation du molybdène dans une structure UO_2 , avant relaxation. Les atomes d'oxygène sont représentés en marron, les atomes d'uranium en bleu et le molybdène en orange.

Lors du calcul de l'énergie d'incorporation, l'atome de Mo n'a pas été soumis à un moment magnétique et la référence pour le molybdène correspond à un atome isolé dans une supercellule vide de $12 \times 12 \times 12 \text{ \AA}^3$. Les énergies de solution sont calculées en utilisant les énergies de formation des paires de Frenkel (O ou U) liées, tel que données au chapitre 2. Pour calculer l'énergie de solution du Mo dans la lacune d'uranium, il faut déterminer l'énergie apparente de formation de la lacune d'uranium à la stoechiométrie. Pour cela, on se sert du défaut de Schottky :

$$E_{V_U}^F = E_{S \text{ non lié}}^F + E_{PF_O \text{ non liée}}^F = 10,09 - 5,64 = 4,45 \text{ eV} \quad (48)$$

On voit que cette valeur est plus faible que celle donnée dans le tableau 2.7 (6,39 eV) ; ce qui traduit qu'il est plus facile de former une lacune d'uranium dans un UO_2 stoechiométrique que dans un UO_2 sur-stoechiométrique.

Le Tableau 3.6 présente les énergies d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène placé en position interstitielle ou dans une lacune d'uranium. Ces configurations nous serviront de référence par rapport aux configurations impliquant des paires de Frenkel. D'autre part, de précédentes études ont montré que les produits de fission et plus particulièrement le molybdène s'incorporait préférentiellement dans des lacunes d'uranium (Brillant *et al.*, 2009; Nicoll *et al.*, 1997).

Tableau 3.6 : Energie d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène en interstitiel et dans une lacune d'uranium. Paramètre de maille et magnétisme total à l'issue de la relaxation.

Configuration	I_{Mo}	MoV_U
Energie d'incorporation (eV)	-1,64	-9,13
Energie de solution (eV)	-1,64	-4,68
$\Delta a/a$ (%)	0,43	-0,31
Magnétisme (μ_B)	-2,00	0,00

Les résultats montrent que ces deux configurations sont favorables pour l'incorporation et la solubilisation du molybdène dans UO_2 puisque les énergies correspondantes sont négatives. Le rapport des énergies d'incorporation de ces deux configurations (environ 5) montre que le molybdène s'incorpore préférentiellement dans la lacune d'uranium. Pour ces deux configurations, les positions finales des atomes après relaxation (figure 3.33 a) et b)) montrent que Mo n'a été que peu déplacé de son site, les atomes d'oxygène s'étant rapprochés du Mo. En moyenne la distance Mo-O avec les huit atomes d'oxygène plus proches voisins est de 2,24 Å (contre 2,40 Å initialement). Une analyse de Bader sur les densités de charges a été effectuée pour chaque configuration grâce au logiciel BCA (*Bader Charge Analysis*) dans sa version 1,02 (Tang *et al.*, 2009). Le programme permet d'attribuer, pour l'uranium, une charge de 2,6 $q(e)$ (charge formelle de +IV), et, pour l'oxygène, une charge de -1,3 $q(e)$ (charge formelle de -II). Placée dans la lacune d'uranium, le molybdène possède quant à lui une charge de 2,44 $q(e)$ soit une charge formelle de quasiment +IV, comme l'uranium, ce qui explique sa très grande stabilité de cette structure. En position interstitielle, le molybdène porte une charge de 1,73 $q(e)$ indiquant une charge formelle comprise entre +II et +III.

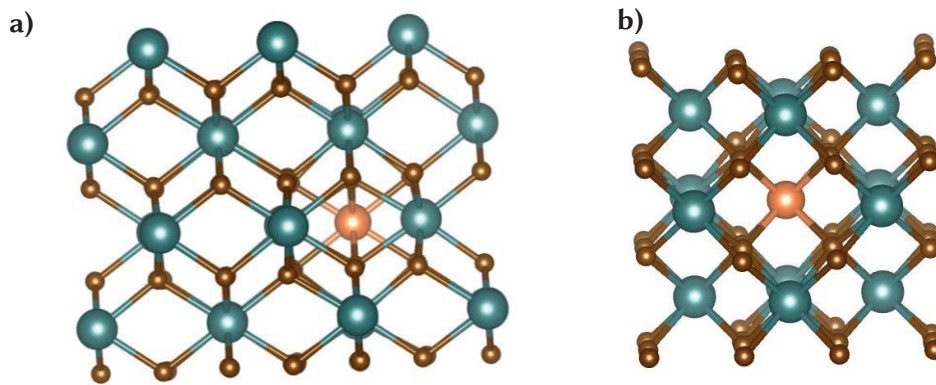


Figure 3.31 : Configurations I_{Mo} et MoV_U .

Les énergies d'incorporation et de solution dans les différentes configurations impliquant des paires de Frenkel, calculées pour des supercellules de 96 atomes, sont données dans le tableau 3.7. L'évolution du paramètre de maille après relaxation du volume et des positions est également indiquée ainsi que le magnétisme total de la supercellule.

Tableau 3.7 : Energie d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène dans les différentes configurations UO_2 . Paramètre de maille et magnétisme total à l'issue de la relaxation.

Configuration	$I_{Mo_V_U-I_U}$	$I_{Mo_V_U+I_U}$	MoV_U+I_U	MoV_U-I_U	$I_{Mo_V_O-I_O}$	$I_{Mo_V_O+I_O}$	MoV_O+I_O	MoV_O-I_O
Energie d'incorporation (eV)	-1,60	-3,77	I_{Mo}^*	-1,89	-2,84	-3,78	-0,93	+0,75
Energie de solution (eV)	+7,46	+5,29	-	+7,17	+0,58	-0,36	+2,49	+4,17
$\Delta a/a$ (%)	0,83	0,53	-	0,34	0,33	0,56	0,47	0,32
Magnétisme (μ_B)	+4	+2,00	-2,00	+2,05	-0,04	+0,09	+0,07	-0,10

* Convergence vers I_{Mo}

D'après les énergies d'incorporation, c'est-à-dire si le défaut est déjà créé, on constate que le molybdène est plutôt stable dans la structure puisque les énergies sont toutes négatives ou très proches de zéro. Les deux sites les plus favorables sont l'interstitiel Mo à proximité d'une paire de Frenkel uranium liée ($I_{Mo_V_U+I_U}$) ou oxygène liée ($I_{Mo_V_O+I_O}$) et le moins favorable est le molybdène inséré dans une lacune d'oxygène avec un interstitiel O éloigné. En prenant en compte l'énergie de formation de la paire de Frenkel, on constate que les énergies de solution sont, cette fois, positives sauf pour la configuration dans lesquelles le molybdène et l'oxygène sont en interstitiel. Nous allons, dans la suite, détailler chacune des configurations obtenues après relaxation.

Intéressons-nous dans un premier temps aux configurations PF_U .

On peut remarquer que pour la configuration où le molybdène est inséré dans une lacune d'uranium à proximité d'un interstitiel d'uranium ($\text{MoV}_{\text{U}+\text{I}_{\text{U}}}$), le calcul converge vers une configuration où le molybdène se retrouve en position interstitielle. Il semblerait donc que les répulsions électrostatiques entre l'uranium et le molybdène soient suffisamment fortes pour que l'atome d'uranium déplace le molybdène de la lacune uranium et prenne sa place. Le magnétisme total est de $-2,00 \mu_{\text{B}}$ exactement comme pour la configuration de l'interstitiel de Mo. L'analyse de Bader donne une charge de $1,21 q(e)$ pour le molybdène et la même valeur pour l'atome d'uranium qui retombe dans sa lacune. Cela signifie que chacun de ces atomes possède une charge formelle de quasiment $+II$ formant ainsi une charge globale de $+IV$.

Lorsque l'interstitiel d'uranium est éloigné du molybdène et de la lacune d'uranium ($\text{MoV}_{\text{U}_-\text{I}_{\text{U}}}$), on trouve une énergie d'incorporation de $-1,89 \text{ eV}$. Cette configuration est stable énergétiquement car le Mo remplace l'uranium et est donc entouré de huit atomes d'oxygène, de manière similaire à la configuration MoV_{U} . L'énergie de solution est élevée ($+7,17$) car l'énergie de formation d'une paire de Frenkel uranium est également élevée. L'analyse de Bader donne, pour le molybdène, une charge de $1,97 q(e)$ correspondant à une charge formelle de $+III$.

Pour les deux configurations où le Mo est en position interstitielle, les positions finales du molybdène sont quasiment identiques aux positions initiales, stabilisées par les atomes d'oxygène environnant le molybdène. La distance moyenne entre les atomes O et Mo est de $2,30 \text{ \AA}$ contre $2,40 \text{ \AA}$ pour les atomes O et U et $2,24 \text{ \AA}$ dans le cas des configurations I_{Mo} et MoV_{U} . Les atomes d'oxygène se rapprochent donc plus difficilement du molybdène. La charge du Mo est, dans chaque cas, d'environ $1,7 q(e)$ soit à peu près la même valeur que pour la configuration de l'interstitiel de molybdène. La Figure 3.32 illustre la configuration finale de $\text{IMo}_-\text{V}_{\text{U}_-\text{I}_{\text{U}}}$. On peut voir que l'atome d'uranium en interstitiel tend à se rapprocher de sa lacune sans y parvenir. Après 250 itérations, l'atome d'uranium s'est déplacé de moins de $0,001 \text{ \AA}$ pour un gain en énergie inférieur à $0,001 \text{ eV}$. Il est probable, pour ces configurations, qu'on se trouve dans un état métastable et les énergies données dans le tableau correspondraient donc à cet état métastable.

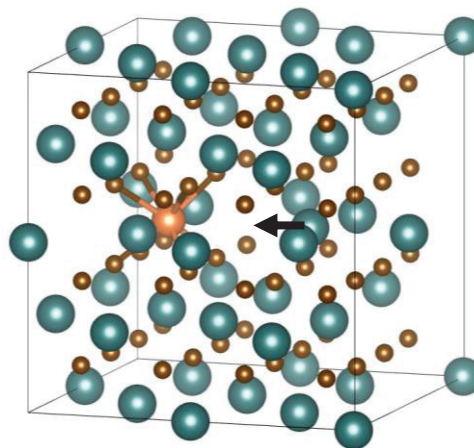


Figure 3.32 : Configuration $\text{IMo}_-\text{V}_{\text{U}_-\text{I}_{\text{U}}}$.

Concernant les configurations PF_{O} , de fortes différences s'observent en fonction de l'emplacement de l'atome d'oxygène par rapport à la lacune d'oxygène et l'atome de molybdène.

La proximité d'une lacune oxygène au voisinage de l'interstitiel de Mo stabilise la configuration car, comme le montre la figure 3.33 a), le molybdène se place dans un site octaédrique entouré de 6 atomes d'oxygène. Ce polyèdre possède une distance Mo-O moyenne de 2,25 Å et une coordination effective de +VI. Le réarrangement induit un moment magnétique total quasiment nul. Cette configuration se rapproche de celle des oxydes de molybdène MoO₂ et MoO₃ (Figure 3.33 b)) dans lesquelles 4 atomes d'oxygène dans le même plan entourent l'atome de molybdène et 2 atomes d'oxygène sont situés à chaque extrémité du polyèdre. Dans ces structures, il existe une forte anisotropie sur les distances Mo-O (entre 1,65 Å et 2,23 Å pour la structure β -MoO₃).

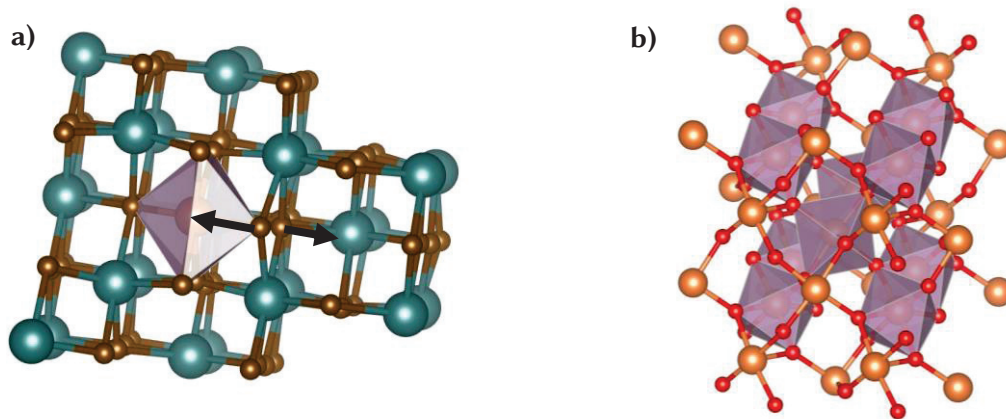


Figure 3.33 : Configuration $I_{Mo_Vo_Io}$ après relaxation (a) et configuration type des oxydes de molybdène MoO₂ et MoO₃.

Le calcul pour la configuration dans laquelle le molybdène est en position interstitielle à proximité d'une lacune et d'un interstitiel d'oxygène (I_{Mo_Vo+Io}) est intéressant car il montre (Figure 3.34 a)) que l'oxygène préfère retomber dans sa lacune plutôt que de venir vers le molybdène. On voit d'ailleurs que l'énergie d'incorporation tend vers celle correspondant à un interstitiel de molybdène. L'analyse de Bader traduit également une charge sur le molybdène (1,71 $q(e)$) égale à celle du molybdène en configuration interstitielle.

En revanche, lorsque l'atome de molybdène est incorporé dans la lacune d'oxygène avec un interstitiel d'oxygène éloigné, l'atome de Mo se déplace hors de la lacune pour se rapprocher de 3 atomes d'oxygène à proximité (Figure 3.34 b)). Ses plus proches voisins étant initialement des atomes d'uranium, ce déplacement peut s'expliquer par les répulsions électrostatiques U-Mo qui déstabilisent le système. Après relaxation, la distance Mo-O est plus faible que pour les configurations précédentes et est égale à 2,15 Å.

En outre, la proximité d'un interstitiel oxygène favorise l'incorporation du Mo dans la lacune. On constate encore (Figure 3.34 c)) que le Mo sort de la lacune d'oxygène mais attire également l'oxygène en interstitiel dont la distance Mo-O est de 1,96 Å. Le Mo est également proche de 3 autres atomes d'oxygène à une distance moyenne de 2,20 Å.

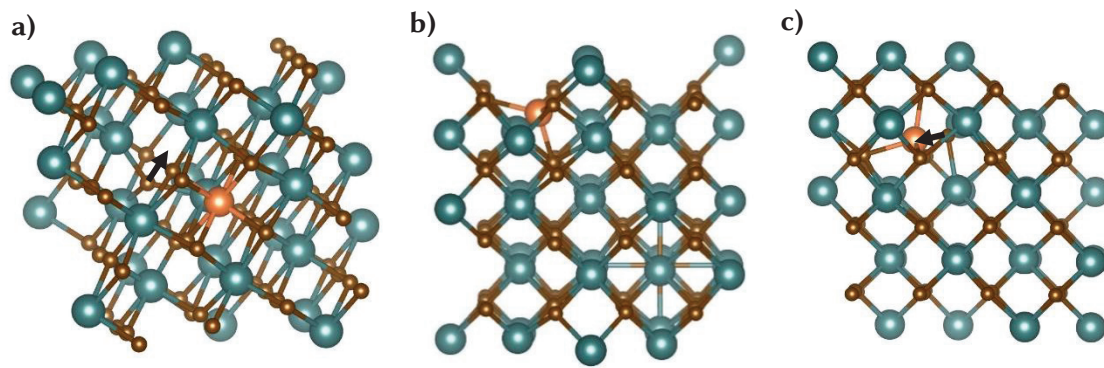


Figure 3.34 : Configuration PF_0 avec un atome de molybdène à proximité (a) ou situé dans la lacune V_O avec un interstitiel d'oxygène éloigné (b) ou proche (c).

On voit donc que le molybdène est stabilisé par la présence d'atomes d'oxygène dans son voisinage proche et tend à créer des liaisons Mo-O plus courtes que celles O-U et se rapprochant de celles observées dans les oxydes de molybdène. Plus le nombre de voisins O augmente, plus l'incorporation du molybdène est favorisée dans la structure. En revanche, en l'absence d'atomes d'oxygène proches, une importante restructuration est observée de manière à ce que le Mo s'entoure d'atomes d'oxygène. On peut donc en conclure que lors de l'implantation du molybdène dans UO_2 , ce dernier aura tendance à se situer vers des paires de Frenkel oxygène et qu'il sera énergétiquement plus stable dans une position interstitielle entourée d'un interstitiel d'oxygène. Le Mo pourrait alors éventuellement former une phase solide proche d'une structure MoO_2 ou MoO_3 . Cette phase pourrait d'ailleurs expliquer les raies observées en DRX qui n'ont pas été identifiées.

4.2. Etude dans UO_{2+x}

Nous avons cherché ici à simuler une matrice oxydée UO_{2+x} en incorporant à nos cellules des interstitiels d'oxygène. Trois types d'agencement des atomes d'oxygène ont été testés : (i) le défaut de Willis, correspondant à une structure UO_{2+x} où deux interstitiels d'oxygène supplémentaires sont incorporés à la structure et deux atomes d'oxygène natifs sont déplacés de leur site ; (ii) le cuboctaèdre formé par l'incorporation de $4I_O$ et formant une cage oxygène ; (iii) le cuboctaèdre dans lequel est inséré en son centre un interstitiel d'oxygène supplémentaire. Ces deux dernières structures correspondent à une structure U_4O_9 . En raison de la taille importante de ces défauts, les simulations ont été réalisées dans une supercellule de 324 atomes afin d'éviter toute interaction avec les images de cellule.

Les énergies de formation de ces différents défauts sont données dans le Tableau 3.8. On constate que le double interstitiel d'oxygène a une énergie de formation positive égale à 1,01 eV. Cette valeur est bien supérieure à deux fois l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène isolé. On a donc une répulsion entre les deux atomes d'oxygène incorporés à la structure. Ce constat a déjà été effectué par Dorado qui trouvait également une énergie de formation pour $2I_O$ positive (Dorado, 2010). En revanche, lorsque l'on modifie l'agencement des atomes pour former un défaut de Willis, lui aussi composé de deux I_O , on trouve une énergie de formation négative et les positions atomiques relaxées n'ont été que très peu déplacées. Le défaut de Willis est donc stable dans notre structure et permet de limiter les répulsions électrostatiques entre atomes d'oxygène. Si l'on compare les défauts de Willis et cuboctaèdres, on peut voir que plus le nombre d'atomes d'oxygène augmente, plus la

structure est stabilisée. On montre donc que la structure UO_2 est stabilisée par la formation de clusters d'oxygène.

Tableau 3.8 : Défauts oxygène testés pour l'étude de structures UO_{2+x}

Défaut	2I_O	Willis	Cubo	Cubo_ I_O
Energie de formation (eV)	1,0	-0,4	-1,1	-1,5

Si l'on construit un diagramme de Kröger-Vink à partir des énergies des cellules UO_{2+x} (Figure 3.35), on peut voir que les points correspondant aux défauts de Willis et cuboctaèdres sont alignés sur une même droite ce qui signifie que, thermodynamiquement, la stabilité des défauts est équivalente. Le dioxyde d'uranium a donc tendance à former des clusters d'atomes d'oxygène. On retrouve sur le diagramme les valeurs des énergies de formation en regardant la différence d'énergie entre les points et la droite de référence oxygène.

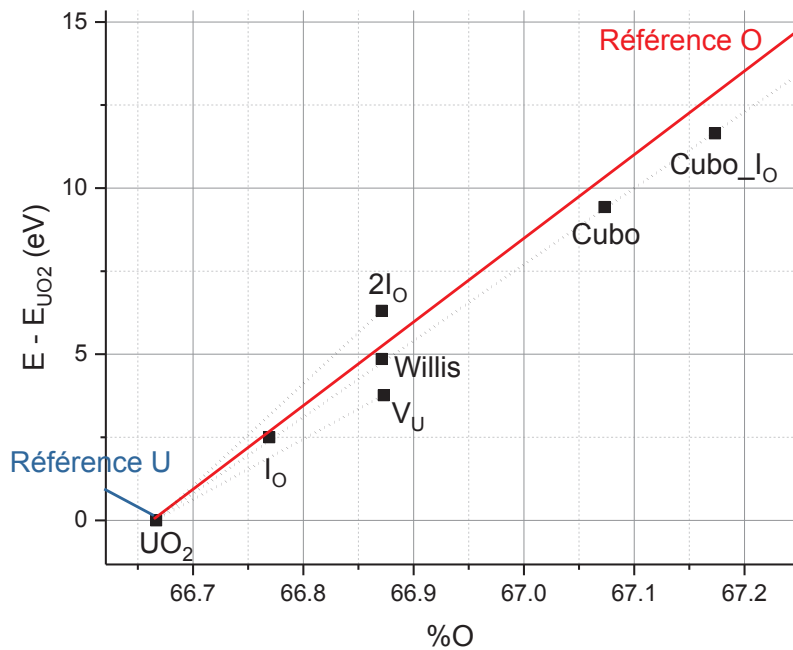


Figure 3.35 : Diagramme de Kröger-Vink pour les supercellules UO_{2+x} .

Nous avons ensuite incorporé un atome de molybdène à proximité de chacun de ces défauts afin de simuler l'état avant recuit de nos échantillons oxydés. Les configurations testées sont : un interstitiel de molybdène à proximité d'un ou deux interstitiels d'oxygène ($\text{I}_{\text{Mo}}+\text{I}_\text{O}$ et $\text{I}_{\text{Mo}}+2\text{I}_\text{O}$), un atome de molybdène dans une lacune U proche d'un ou deux interstitiels d'oxygène ($\text{MoV}_\text{U}+\text{I}_\text{O}$ et $\text{MoV}_\text{U}+2\text{I}_\text{O}$) et un atome de molybdène en position interstitielle au centre d'un cuboctaèdre ($\text{I}_{\text{Mo_cubo}}$). Cette dernière configuration permet de se rapprocher de nos conditions expérimentales puisqu'elle permet de simuler une stœchiométrie comprise entre $\text{UO}_{2,03}$ et $\text{UO}_{2,04}$. Les configurations sont illustrées en Figure 3.36 où le cercle noir indique la présence des interstitiels oxygène.

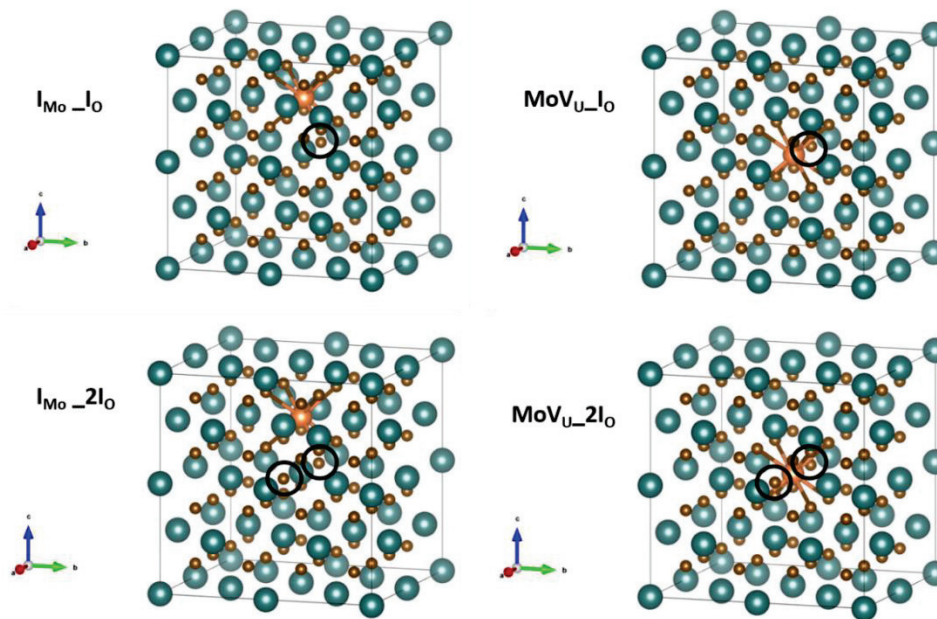


Figure 3.36 : Configurations testées pour l'étude de l'incorporation de molybdène dans une structure UO_{2+x} .

Les énergies d'incorporation et de solution du molybdène calculées pour ces différentes configurations sont données dans le Tableau 3.9. Etant dans un système sur-stœchiométrique, l'énergie apparente des défauts utilisée dans le calcul des énergies de solution a été évaluée en prenant l'interstitiel d'oxygène comme référence.

Tableau 3.9 : Energie d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène dans les différentes configurations UO_{2+x} . Paramètre de maille et magnétisme total à l'issue de la relaxation.

Configuration	$I_{Mo} + I_O$ 96 atomes	$MoV_U + I_O$ 96 atomes	$I_{Mo} + 2I_O$ 96 atomes	$MoV_U + 2I_O$ 96 atomes	I_{Mo_cubo} 324 atomes
[O] (%)	66,78	66,98	66,87	67,08	67,07
Energie d'incorporation (eV)	-4,44	-10,08	-4,41	-8,95	-0,76
Energie de solution (eV)	-4,44	-11,18	-2,88	-8,58	-0,76
$\Delta a/a$ (%)	0,27	0,12	0,19	0,11	0,07
Magnétisme (μ_B)	+0,06	-2,00	+0,07	~ 0	+2,28

On constate que quelle que soit la configuration, la structure est stable puisque l'énergie d'incorporation est systématiquement négative.

On remarque que l'énergie d'incorporation correspondant à l'interstitiel de Mo associé à 1 ou 2 atomes d'oxygène est la même. Cela s'explique par la distance séparant l'atome de Mo des atomes

d'oxygène dans notre configuration. Le Mo ne « voit » pas les atomes d'oxygène placés en position interstitielle situé initialement à 3,9 Å l'un de l'autre et à 3,95 Å après relaxation. Dans chaque cas, le molybdène attire les atomes d'oxygène les plus proches comme pour la position interstitielle seule I_{Mo} .

Lorsque le molybdène est dans une lacune d'uranium à proximité d'un atome d'oxygène interstitiel, une réorganisation importante se met en place et, de nouveau, on obtient un polyèdre dans lequel le molybdène est entouré de 4 atomes d'oxygène dans le même plan et de deux atomes d'oxygène aux sommets du polyèdre comme le montre la figure 3.37 a). On obtient alors deux types de liaisons O-Mo. Le premier type d'une distance moyenne de 2,05 Å concerne les 4 atomes d'oxygène situés sur le même plan et le deuxième type concernant les atomes d'oxygène aux sommets situés à une distance moyenne de 1,9 Å. Le Mo, dans le polyèdre, possède une coordination effective de 5,6 un peu plus faible que dans le cas de la configuration $I_{Mo_VO_Io}$.

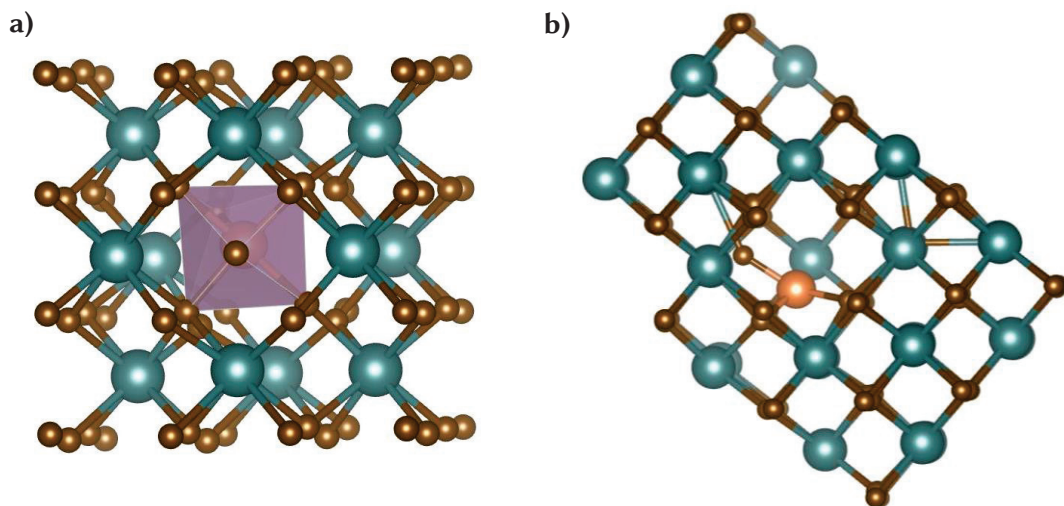


Figure 3.37 : a) Configuration MoV_U+I_O . b) Configuration MoV_U+2I_O

De même, lorsque le molybdène est dans une lacune d'uranium entre 2 interstitiels d'oxygène, une réorganisation importante apparaît après la relaxation en volume. Le molybdène se déplace pour se rapprocher d'un atome d'oxygène en interstitiel comme le montre la figure 3.37 b). On remarque qu'il n'y a que 5 atomes d'oxygène à proximité du molybdène pour cette structure.

Enfin, pour le molybdène au milieu du cuboctaèdre, la configuration finale n'a quasiment pas évoluée comme en témoigne la très faible évolution du paramètre de maille.

D'après nos résultats, le molybdène s'incorpore préférentiellement dans la lacune d'uranium à proximité d'interstitiels d'oxygène. Nos résultats montrent donc que lorsqu'incorporé dans la structure UO_2 et à proximité d'interstitiels, le molybdène tend à s'entourer d'atomes d'oxygène dans une configuration octaédrique caractéristique des oxydes de molybdène.

4.3. Migration du molybdène

Nos résultats sur les énergies d'incorporation ont montré que le molybdène s'incorpore préférentiellement dans une lacune d'uranium et est stabilisé lorsque le nombre d'interstitiels oxygène augmente dans son voisinage. Dans cette partie, nous avons donc voulu évaluer l'énergie de migration d'un atome de molybdène par un mécanisme lacunaire, avec ou sans présence

d'interstitiel d'oxygène afin de simuler une structure UO_2 et une structure UO_{2+x} . La diffusion assistée par lacunes d'uranium étant un mécanisme très probable pour la diffusion des produits de fission dans le dioxyde d'uranium.

La méthode employée est la NEB (cf. chapitre 2) avec comme structure initiale et finale un atome de molybdène inséré dans une lacune d'uranium. L'image intermédiaire qui correspond au point col correspond au milieu de l'arête du cube formé par le sous-réseau oxygène. La Figure 3.38 présente le chemin de migration avec ou sans la présence d'un interstitiel d'oxygène pour un atome de molybdène ou un atome d'uranium.

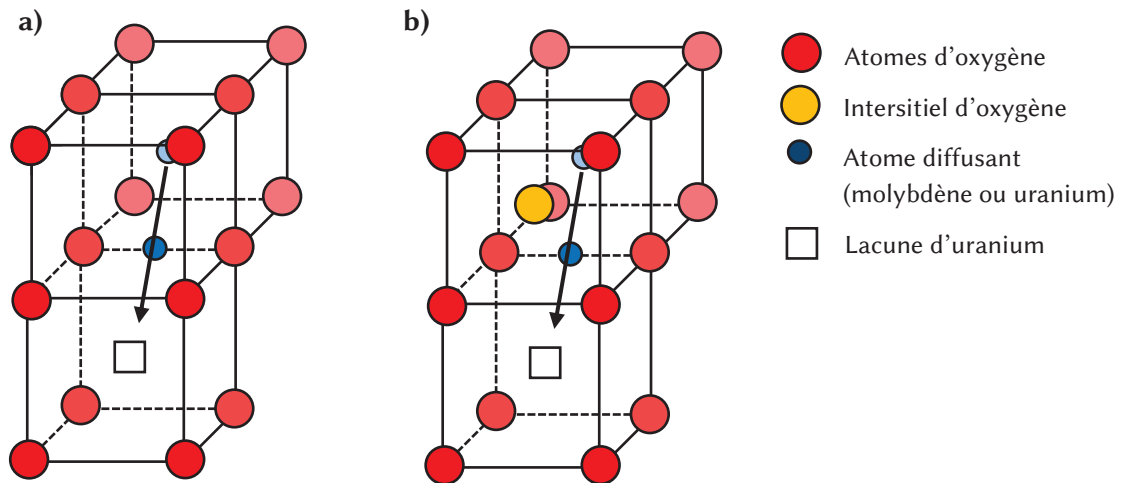


Figure 3.38 : Mécanismes de migration d'un atome de molybdène par processus lacunaire en présence ou non d'un interstitiel d'oxygène (respectivement b) et a)).

Le Tableau 3.10 présente les énergies d'activation associées à la migration lacunaire d'un atome de molybdène ou d'uranium pour les deux configurations étudiées.

Tableau 3.10 : Energie de migration d'un atome de molybdène ou d'uranium en présence ou non d'un interstitiel d'oxygène par mécanisme lacunaire.

Atome diffusant	Energie de migration <i>via</i> V_U (eV)	Energie de migration <i>via</i> $V_U + I_O$ (eV)
Mo	+5,94	+2,21
U	+5,08	+2,04

On peut voir que l'énergie de migration pour le molybdène et l'uranium sont comparables que ce soit dans UO_2 ou dans UO_{2+x} . Dans la structure sans interstitiel d'oxygène, l'énergie de migration est très importante alors que la présence d'oxygène abaisse considérablement cette énergie (presque un facteur 3 pour le molybdène). Nos énergies de migration de l'uranium sont compatibles avec celles évaluées expérimentalement dans l'intervalle 3,8 à 5,6 eV pour UO_2 et 2,6 à 4,6 eV dans UO_{2+x} (Belle, 1969; Matzke, 1987). En revanche, et bien que les tendances soient les mêmes que dans la littérature, les énergies de migration sont assez différentes pour le molybdène : d'après Prussin et Olander la diffusion du Mo est activé à $15,2 \pm 1,0$ eV dans UO_2 et d'après Mansouri et Olander à

1,4 eV dans un UO_{2+x} avec $x = 0,08$ (Mansouri & Olander, 1998; Prussin & Olander, 1995). Il est à noter que ces valeurs ont été déterminées à partir du relâchement du Mo prenant en compte les interactions potentielles avec des défauts étendus (dislocations, joints de grains, ...), non modélisés ici.

5. Discussion

5.1. Oxydation des échantillons

Nous avons formé du dioxyde d'uranium légèrement sur-stœchiométrique à l'aide de deux modes d'oxydation distincts : une oxydation sous gaz grâce aux traces d'oxygène contenues dans le gaz vecteur et une oxydation sous vapeur d'eau avec un gaz humidifié (2% $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$) par bullage dans de l'eau. Pour chacun de ces deux procédés, deux protocoles ont été étudiés afin de tenter de minimiser la formation d' U_4O_9 dans les échantillons.

Pour l'oxydation sous gaz, le premier protocole (nommé 1) consistait à injecter le gaz contenant des traces d'oxygène dès le début du recuit, alors que dans le protocole 2 le gaz oxydant n'est injecté qu'une fois la température de recuit de 850 °C atteinte. Les caractérisations ont montré que les deux protocoles induisent la formation d'échantillons hétérogènes constitués d'un mélange de phase UO_{2+x} et U_4O_9 , ce dernier étant formé en moindre quantité pour le protocole 1.

Nous avons réalisé les oxydations sous vapeur d'eau sans ou avec trempe thermique (protocole A et B) des échantillons. Le but est de figer la structure haute température afin d'éviter la réorganisation des atomes conduisant à la formation d' U_4O_9 . Les analyses DRX et Raman ont révélé que la trempe empêchait bien la formation d' U_4O_9 . De plus, elle permet d'empêcher la pénétration de l'hydrogène contenu dans le gaz vecteur à l'intérieur des échantillons lors de la phase de descente en température, et donc, une réduction partielle voire totale de l' UO_{2+x} formé.

Ces oxydations ont conduit à la formation d'échantillons faiblement sur-stœchiométriques. La déviation à la stœchiométrie est estimée inférieure à 0,04.

Nous observons donc une différence entre la sur-stœchiométrie évaluée par calcul à partir des prises de masses des échantillons et celle évaluée par les techniques de caractérisation. Les techniques de surface (DRX, Raman) montrent que, dans un volume correspondant à une pénétration maximum de 3 μm , la stœchiométrie est inférieure à 0,04 alors qu'elle avait été estimée à 0,09 en surface à partir du profil de pénétration de l'oxygène 18. Cela signifie que nous avons probablement sous-estimé cette profondeur de pénétration en utilisant un modèle linéaire pour ajuster le profil de diffusion de l'oxygène 18. Elle est probablement plus de deux fois plus grande si l'on se base sur la stœchiométrie de surface déterminée par les analyses.

Les processus d'oxydation sont différents selon le procédé utilisé. Ces différences ont un impact sur les spectres Raman des échantillons obtenus par les deux méthodes d'oxydation : les échantillons oxydés sous vapeur d'eau présentent un signal joint de grain caractérisé par une bande U^* intense. Bien souvent, le grain sous-jacent au joint de grain présente le même signal caractéristique. Nous avons donc un processus d'oxydation particulier *via* les joints de grains pour le procédé d'oxydation sous vapeur d'eau.

5.2. Comportement thermique du molybdène dans UO_2

Nous avons recuit à hautes températures des échantillons de dioxyde d'uranium stœchiométrique (sous conditions réductrices) et sur-stœchiométriques (sous conditions réductrice et neutre) de manière à étudier le comportement thermique du molybdène. Nous avons opté pour des recuits à 1600°C , cette température étant caractéristique d'un transitoire de puissance et restant en dessous de la température de frittage des échantillons. On s'affranchit ainsi d'une éventuelle croissance des grains pouvant être à l'origine de mécanismes de migration différents.

Aucune migration du molybdène n'a été observée pour les échantillons d' UO_2 quelle que soit la fluence d'implantation. Le coefficient de diffusion thermique maximum calculé à partir de l'erreur de mesure par SIMS est de l'ordre de $(2 \pm 2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'implantation induisant majoritairement des défauts de types lacunaires ou des paires de Frenkel, nous avons utilisé les techniques Raman et DRX pour suivre l'évolution de la microstructure UO_2 et, en particulier, celui des défauts. Les analyses Raman montrent que des bandes de défauts restent présentes après recuits. Le Mo inséré dans la structure UO_2 , cause un désordre local du sous-réseau oxygène en particulier. Les bandes de défauts des échantillons implantés et recuits subsistent en effet quelle que soit la zone de l'échantillon analysée. La ressemblance des profils indiquerait ainsi que la structure s'est relaxée, les atomes de molybdène sont maintenant intégrés au réseau et les conditions de température et/ou de temps sont insuffisantes pour le faire migrer hors de la structure UO_2 . Sa présence a entraîné un réarrangement des atomes ayant entraîné une légère augmentation du paramètre de maille de 0,01%.

Les simulations par calculs *ab initio* ont montré que l'incorporation du molybdène dans le dioxyde d'uranium comportant des défauts lacunaires est particulièrement favorisée lorsque l'atome se situe dans une lacune d'uranium. Si on considère l'incorporation du Mo dans des paires de Frenkel pour simuler l'implantation ionique, le Mo se trouve préférentiellement à proximité d'une paire de Frenkel oxygène. Lorsqu'il est entouré d'atomes d'oxygène, le Mo tend également à former des liaisons stabilisantes avec l'oxygène, ce qui pourrait avoir un impact sur sa chimie et l'immobiliser. D'autre part, nous avons calculé une énergie de migration de 5,94 eV grâce à la méthode NEB. Nous avons extrapolé le déplacement moyen par la relation d'Einstein (équation (49)) :

$$\langle r^2 \rangle = 6 \cdot D \cdot t \quad (49)$$

Avec $\langle r^2 \rangle$, le déplacement moyen quadratique, D, le coefficient de diffusion et t, le temps de diffusion. Le facteur 6 provient du fait que nous considérons un déplacement dans les 3 dimensions de l'espace. D'après la relation d'Arrhenius (équation (50)), le coefficient D est proportionnel à la température et nous pouvons donc le calculer pour nos conditions expérimentales ($T = 1875 \text{ K}$ et $t = 20 \text{ h}$) et donc $k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. L'énergie d'activation est considérée comme étant la somme de l'énergie de migration et celle de formation du défaut considéré pour la migration. Nous nous sommes placés dans le cas où les défauts étaient disponibles et donc $E_a = E_{\text{mig}}$ pour la suite.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (50)$$

Il reste à déterminer D_0 qui est le facteur pré-exponentiel. D'après la littérature, on trouve des valeurs majoritairement comprises entre 10^{-12} et $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En utilisant ces valeurs comme bornes inférieures et supérieures, on arrive alors à des déplacements moyens compris entre 7×10^{-3} et $7 \times$

10^{-2} nm. La résolution du SIMS étant de 15 nm, ce déplacement ne serait donc, de toute manière, pas visible dans nos expériences.

5.3. Comportement thermique du molybdène dans UO_{2+x}

Les analyses par SIMS montrent que le molybdène ne migre pas dans UO_{2+x} lors de recuit sous atmosphère neutre (argon ultra-pur).

Les simulations par calculs *ab initio* ont montré que le molybdène est mieux incorporé, voire même soluble, dans des structures d' UO_2 comprenant des atomes d'oxygène supplémentaires. De fortes restructurations peuvent ainsi se produire lorsque le molybdène est entouré d'oxygènes. Cependant, la NEB a montré que l'énergie de migration du molybdène par mécanisme lacunaire en présence d'un interstitiel d'oxygène vaut 2,21 eV, soit une valeur beaucoup plus faible que dans UO_2 . Si on utilise la relation d'Einstein, on trouve alors que le déplacement moyen se situe entre 300 nm et 3 μ m. Ce déplacement aurait dû être observé dans nos expériences. Les hypothèses permettant d'expliquer ce désaccord entre les calculs et les expériences sont les suivantes :

- La migration *via* un mécanisme différent du mécanisme lacunaire direct.
- Une compétition entre diffusion et blocage du molybdène sous la forme d'un composé.

Toutefois le diagramme d'Ellingham simulé Mo-O dans un combustible sur-stœchiométrique (Figure 3.39) montre que dans nos conditions expérimentales (UO_2 avec un x compris entre 0,01 et 0,05 et à 1600°C), le molybdène se trouverait sous forme d'oxyde de molybdène MoO_2 solide. Les calculs *ab initio* ont également montré une réorganisation des atomes d'oxygène à proximité du molybdène dans un arrangement octaédrique proche de la structure des oxydes de molybdène MoO_2 et MoO_3 . Il est donc possible que le molybdène soit stabilisé sous forme d'oxyde.

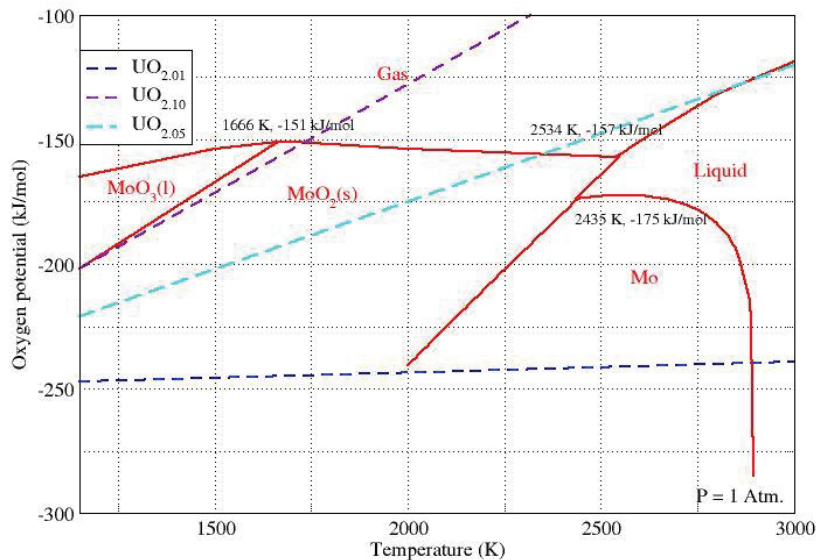


Figure 3.39 : Diagramme d'Ellingham Mo-O en fonction de la sur-stœchiométrie du dioxyde d'uranium et de la température (Barrachin, 2015).

Les expériences DRX ont montré l'apparition de nouvelles raies de diffraction de faible intensité, non attribuées, indiquant la formation d'un nouveau composé dans les échantillons implantés et recuits. Il serait donc intéressant d'analyser ces échantillons par DRX en incidence rasante, de

manière à sonder uniquement la zone d'implantation du molybdène et essayer d'identifier le composé formé. Des analyses par MET permettraient également de mettre en évidence les éventuelles évolutions cristallographiques dans la zone d'implantation du molybdène pouvant expliquer sa stabilité dans la structure. On souhaite notamment voir si le molybdène n'est pas piégé dans les défauts induits par l'implantation ionique. Enfin, des analyses par XAS haute résolution sur le seuil du molybdène pourraient permettre de caractériser la spéciation du molybdène. Toutes ces analyses seront réalisées dans les prochaines semaines.

Chapitre 4 : Etude du comportement sous irradiation du molybdène dans UO_2 , et de l'évolution structurale de UO_2 et UO_{2+x}

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude de la migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique sous irradiation. Nous montrerons les profils de concentration du molybdène obtenus par SIMS et compléterons la caractérisation des matériaux irradiés par des observations MEB de la surface des échantillons et une analyse de la microstructure en Raman et DRX. Une étude comparative de l'endommagement structural induit par les irradiations dans des échantillons UO_2 et UO_{2+x} sera alors présentée. Les résultats obtenus seront discutés autour du modèle de la pointe thermique.

1. Conditions d'irradiation

Nous rappellerons ici au moyen de frises les conditions d'irradiation mises en œuvre durant cette thèse. La première frise (Figure 4.1) présente l'évolution du critère de vitesse ($\text{MeV}\cdot\text{u}^{-1}$) pour nos différentes irradiations. Elle permet de situer aisément quelles conditions d'irradiation correspondent au régime balistique (S_n) ou électronique (S_e) pur, ou au régime mixte (S_e & S_n). Pour rappel, en dessous d'une vitesse inférieure à $0,05 \text{ MeV u}^{-1}$, on considère que le régime est très majoritairement balistique alors que pour une vitesse supérieure à 1 MeV u^{-1} l'endommagement est principalement d'origine électronique. Les valeurs des pouvoirs d'arrêt électronique sont également indiquées.

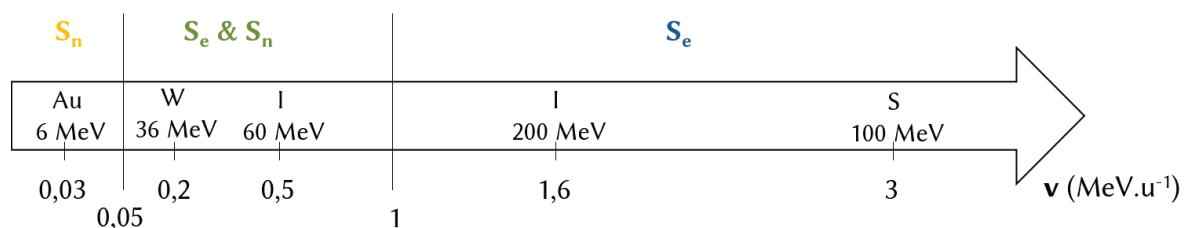


Figure 4.1 : Frise résumant les différentes conditions d'irradiation en fonction de la vitesse (v) des ions et du pouvoir d'arrêt électronique (S_e).

Sur deux autres frises, nous avons considéré les déplacements par atome induits par les irradiations et valeurs des pouvoirs d'arrêt électroniques correspondants à la zone d'implantation du molybdène (Figure 4.2). Les dpa sont calculés sur les 300 premiers nm de l'échantillon en tenant compte de la fluence d'irradiation. On constate que le classement des conditions d'irradiation est

alors différent. Pour les irradiations avec des ions iode de 200 MeV, une température est également présentée, car les deux irradiations n'ont pas été réalisées à la même fluence.

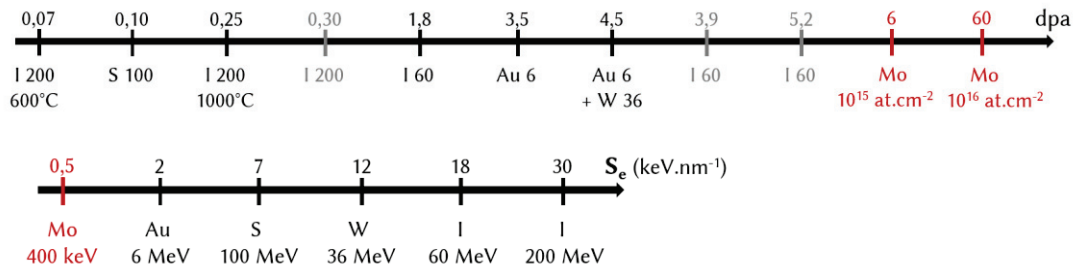


Figure 4.2 : Frises indiquant les dpa induits par chacune de nos irradiations et pouvoirs d'arrêt électronique du dioxyde d'uranium. En gris : échantillons d'UO_{2+x}. En rouge : implantations en molybdène.

La Figure 4.3 présente l'évolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour toutes les irradiations réalisées dans cette étude. On peut ainsi évaluer la profondeur de pénétration des ions utilisés pour l'irradiation grâce au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire. La figure indique également la zone sondée par les techniques Raman et DRX utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Pour le Raman, cette profondeur est approximative. Cette figure met en évidence que le Mo implanté sur les 300 premiers nm est situé très en surface par rapport à la profondeur d'endommagement créée par les différents ions utilisés. Ainsi, on pourra considérer comme constants les pouvoirs d'arrêt S_e et S_n dans la zone d'implantation.

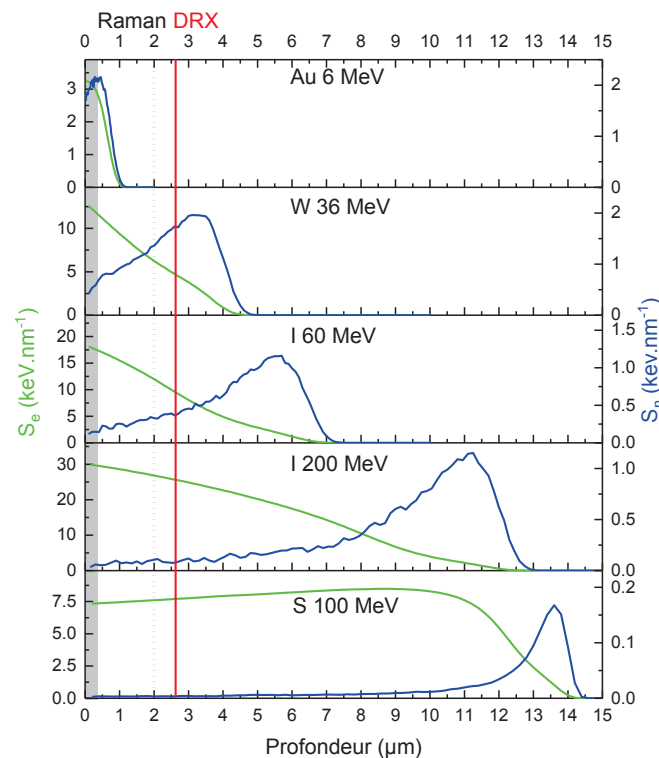


Figure 4.3 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires en fonction de la profondeur pour chacune de nos conditions d'irradiation. La profondeur maximale sondée par les techniques DRX et Raman est également indiquée.

2. Etude des profils de concentration du Mo dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique par SIMS

2.1. Irradiations en régime électronique

Nous présentons ici les profils de concentration du molybdène pour les irradiations en régime électronique réalisées au Tandem de l'IPN d'Orsay avec des ions iode de 200 MeV (à 600 et 1000 °C) et des ions soufre de 100 MeV (à RT et 600 °C). Rappelons que pour ces irradiations, une petite partie de l'échantillon était protégée de l'irradiation par la patte de maintien de l'échantillon dans la cellule d'irradiation. Nous avons tiré parti de cette zone qui fournit une référence interne où le molybdène a simplement subi les effets de la température. Lorsque possible, ce profil « recuit » est donc comparé à celui irradié.

La Figure 4.4 présente les résultats obtenus pour des échantillons initialement implantés à 10^{15} Mo.cm⁻², et irradiés avec des ions I de 200 MeV. Les profils obtenus sont comparés à une référence telle qu'implantée à 10^{15} Mo.cm⁻². Les profils indiqués « recuit » correspondent aux références internes mentionnées ci-dessus.

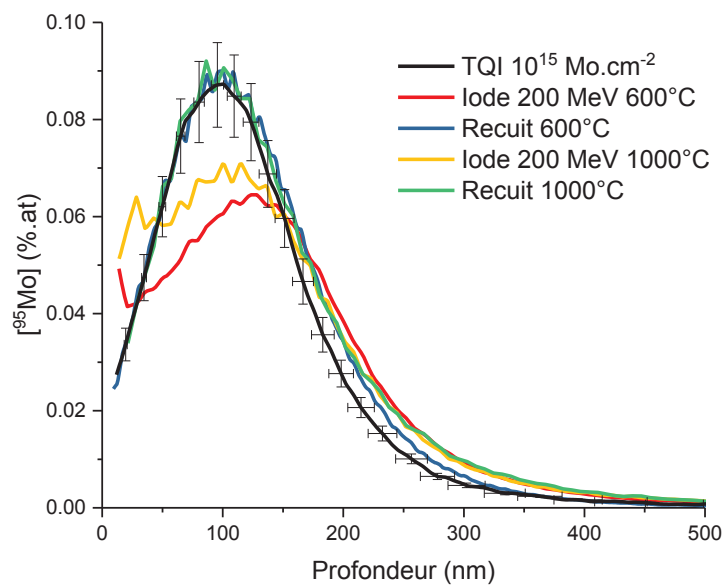


Figure 4.4 : Profils de concentration du Mo pour des irradiations avec des ions iode de 200 MeV à 600 et 1000 °C et une fluence de 10^{15} Mo.cm⁻².

Sur la Figure 4.4, on observe que les profils du molybdène après recuits sont très similaires entre eux et au profil tel qu'implanté. Ces résultats étaient attendus puisqu'il a été montré que le molybdène est stable dans le dioxyde d'uranium pour des températures de recuits allant jusqu'à 1600°C. Les profils « irradiés » sont en revanche très différents de leur référence « recuites » et du profil tel qu'implanté. On observe une diminution de l'aire des profils pour les deux températures étudiées avec une accumulation de surface du molybdène, particulièrement marquée pour les irradiations à 1000°C. L'aire a ainsi diminué de 12 % pour les irradiations à 600 °C et de 9 % pour celles 1000 °C. A l'erreur de la mesure près, on n'observe pas de décalage du maximum de concentration du molybdène.

Les profils de Mo à 600 et 1000°C ont été ajustés par une gaussienne dont le paramètre σ est significativement différent de celui du profil de Mo tel qu'implanté. Nous avons donc pu calculer un coefficient de diffusion apparent D pour chacune des températures d'irradiation. L'ajustement des profils a également permis de déterminer le facteur de relâchement k . Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.1. On note qu'ils sont similaires à l'erreur près aux deux températures étudiées.

Tableau 4.1 : Coefficients de diffusion apparents et facteurs de relâchement du molybdène associés aux irradiations d'échantillons d'UO₂ par des ions iodes de 200 MeV à 600 et 1000°C.

Conditions d'irradiation	Température (°C)	D (cm ² .s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
Iode 200 MeV	600	$(5,1 \pm 5,2) \times 10^{-16}$	$(3,6 \pm 1,5) \times 10^{-6}$
	1000	$(3,1 \pm 3,7) \times 10^{-16}$	$(1,5 \pm 4,1) \times 10^{-6}$

Des cartographies SIMS ont été réalisées sur ces échantillons (Figure 4.5). Les signaux du molybdène (Mo⁺) et de la matrice (UO⁺) ont été suivis afin de comparer la répartition spatiale du Mo dans la matrice, en fonction de l'émissivité des grains d'UO₂. Bien que le signal du molybdène soit globalement peu intense, on distingue des zones plus ou moins riches en Mo. Celles-ci sont en corrélation avec les grains d'UO₂, ce qui signifie que le molybdène est bien réparti dans les grains. Les traitements des échantillons n'ont donc visiblement pas entraîné de ségrégation du molybdène dans des zones préférentielles de l'échantillon (joints de grains, porosités...).

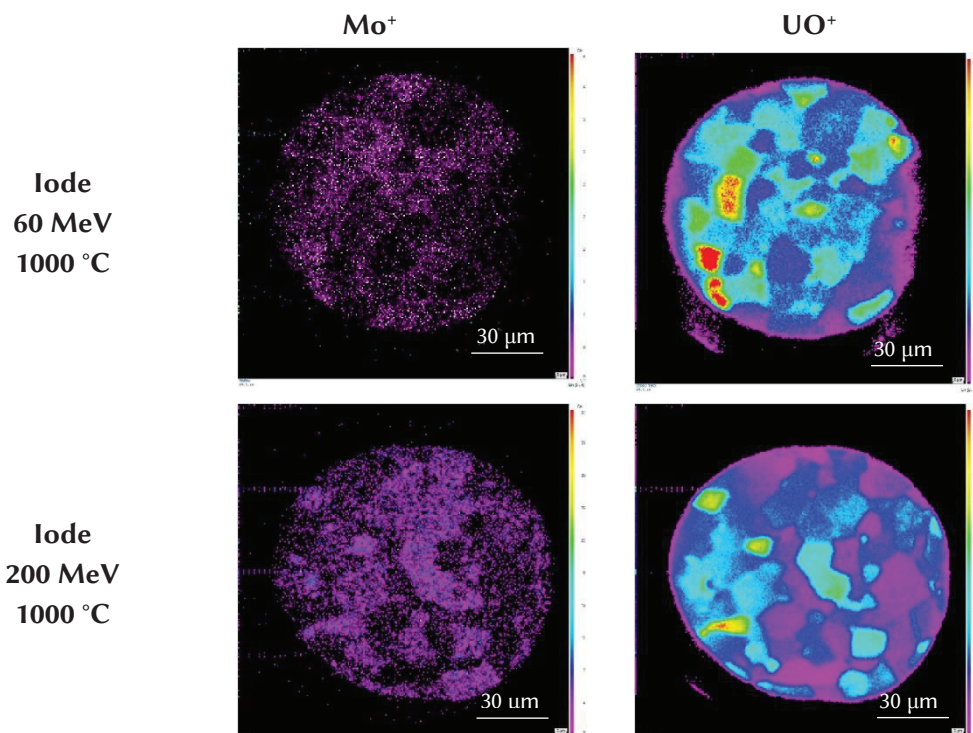


Figure 4.5 : Cartographies SIMS des échantillons irradiés avec des iodes de 60 MeV, en haut, et de 200 MeV, en bas, à 1000 °C. A gauche signal Mo⁺, à droite signal UO⁺.

Les profils de Mo après irradiation par des ions soufre à RT et 600 °C, visibles sur la Figure 4.6, sont en revanche très similaires au profil tel qu'implanté. On n'observe donc pas de migration du molybdène pour ces conditions d'irradiation.

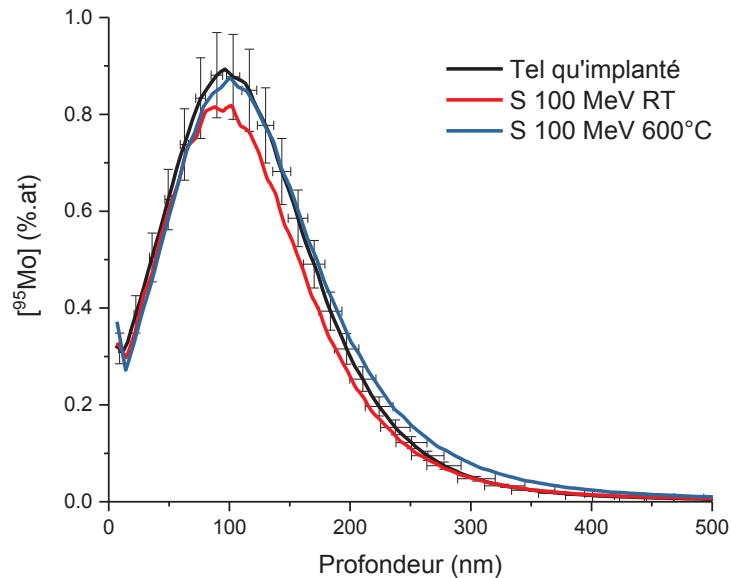


Figure 4.6 : Profils de concentration du Mo implanté à 10^{16} Mo.cm⁻² et soumis à des irradiations avec des ions soufre de 100 MeV à RT et 600 °C.

2.2. Irradiations en régime balistique ($v < 50$ keV.u⁻¹)

Signalons que bien que deux échantillons implantés à différentes fluences en molybdène aient été irradiés dans ces conditions, nous n'avons pas pu réaliser d'analyses SIMS sur l'échantillon implanté à 10^{16} Mo.cm⁻² et l'effet de la fluence sur la mobilité du Mo ne sera donc pas étudié.

Les irradiations en régime balistique ont été réalisées à JANNuS Saclay avec des ions or de 6 MeV et à une température de 800 °C. Rappelons que, lors de ces expériences, le porte-échantillon permettait de couvrir une moitié d'échantillon afin de la protéger de l'irradiation. Nous avons donc réalisé des profils SIMS dans les deux parties, irradiée et recuite, de l'échantillon afin d'avoir une référence interne. Nous avons en effet mis en évidence précédemment que les recuits à 1600°C jusqu'à 20 heures n'avaient pas d'effet sur la migration du Mo. Les profils du molybdène pour l'échantillon implanté à 10^{15} at.cm⁻² sont présentés en Figure 4.7.

Pour cet échantillon nous avons observé de fortes variations entre les vitesses d'abrasion d'un cratère à l'autre. Or le traitement RSF des données considère une vitesse d'abrasion constante pour tous les cratères. Les profils de concentration calculés par ce traitement donnent donc des résultats aberrants (Figure 4.7 a)). Ainsi, on observe que l'aire des profils de Mo a augmenté de 30 % par rapport à l'échantillon TQI. On constate en revanche que le profil « recuit » est en bon accord avec le profil tel qu'implanté. Ces hétérogénéités sont donc liées à l'irradiation de l'échantillon. On assiste probablement pour cet échantillon à un changement de son comportement vis-à-vis de l'abrasion SIMS, de sorte que le RSF et la vitesse d'abrasion déterminés sur les échantillons tels qu'implantés ne sont donc plus applicables ici. Rappelons que le RSF est intrinsèquement corrélé à la composition

de la matrice étudiée. Ainsi, la variation du RSF pourrait être expliquée par deux phénomènes liés aux modifications de la matrice par l'irradiation : 1) la modification de la microstructure du dioxyde d'uranium par les dommages balistiques induits par l'irradiation, 2) la modification de la composition de la matrice par la présence des ions Au qui s'implantent peu profondément dans l'échantillon (sur 1 micron environ) et sont donc présents dans la zone analysée par SIMS (cf Figure 4.8).

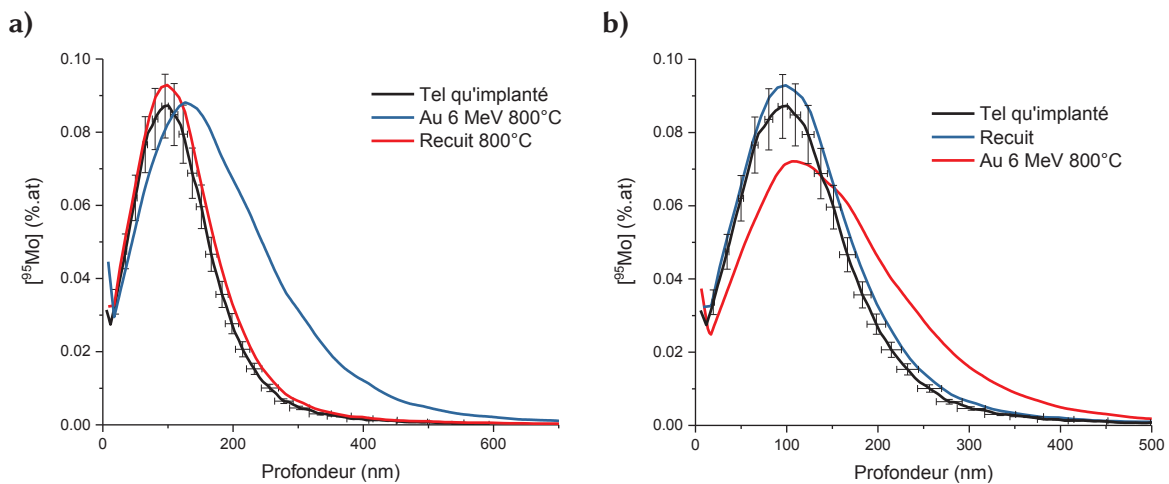


Figure 4.7 : Evolution des profils du Mo obtenus après irradiation en régime balistique à 800 °C d'un échantillon initialement implanté à 10^{15} Mo.cm $^{-2}$ a) traitement RSF « classique ». b) Aucun traitement RSF pour le profil « irradié ».

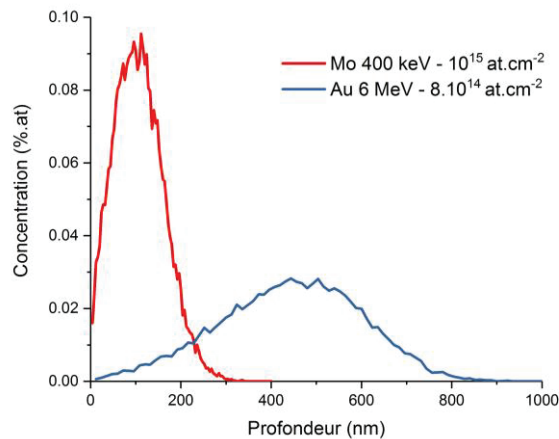


Figure 4.8 : Profils de molybdène implanté et d'or introduit par l'irradiation dans UO_2 . La profondeur abrasée lors des analyses SIMS allait de 900 à 1300 nm selon les cratères.

N'ayant pas une statistique suffisante pour déterminer la vitesse d'abrasion et le RSF associé à ce type d'échantillon, nous avons finalement choisi de ne pas utiliser le traitement RSF sur les profils obtenus dans la zone irradiée. Les profils de Mo « irradiés » ont donc été traités par simple conversion en profondeur et en concentration après normalisation du signal, contrairement aux profils de la zone recuite où le RSF a pu être utilisé.

La Figure 4.7 b) montre que le profil moyen de Mo dans la zone irradiée est légèrement dissymétrique. Si l'on ajuste une gaussienne sur la courbe, on obtient un décalage du maximum de concentration et un élargissement du profil de l'ordre de 35 nm mais pas de diminution de l'aire du profil. Il est toutefois difficile de se prononcer sur la réalité du profil SIMS dans la zone irradiée et sur l'éventuelle migration du molybdène dans ces conditions de recuit.

2.2.1. Irradiations en régime mixte ($0,5 \text{ keV.u}^{-1} < v < 1 \text{ MeV.u}^{-1}$)

Les profils de concentration du molybdène pour les irradiations en régime mixte sont présentés dans ce paragraphe. Il s'agit des irradiations avec des ions iode de 60 MeV à 600 et 1000 °C, et des irradiations en double faisceau Au et W à 800 °C.

Irradiations avec des ions iode de 60 MeV

L'évolution des profils de Mo implantés à 10^{15} et 10^{16} ions cm^{-2} après irradiation à 600 et 1000 °C avec des ions iode de 60 MeV est visible en Figure 4.9. Pour la plus faible température, les profils sont similaires à ceux de l'échantillon tel qu'implanté, quelle que soit la concentration initiale en molybdène dans les échantillons : il n'y a donc pas de migration du molybdène. Les irradiations à 1000 °C donnent des résultats différents selon la fluence du molybdène. Pour une fluence de 10^{16} Mo. cm^{-2} , aucune migration n'est observée, alors qu'une diminution de 20 % de l'aire du profil et un élargissement sont visibles pour la fluence de 10^{15} Mo. cm^{-2} en Figure 4.9 a). On observe donc un effet de la concentration en molybdène sur son comportement sous irradiation dans ce régime mixte d'endommagement. A plus forte concentration (0,9 %.at), le molybdène ne semble pas impacté par ces conditions d'irradiation. Il est possible qu'il forme des inclusions, métal ou oxyde, qui le stabilisent dans la structure.

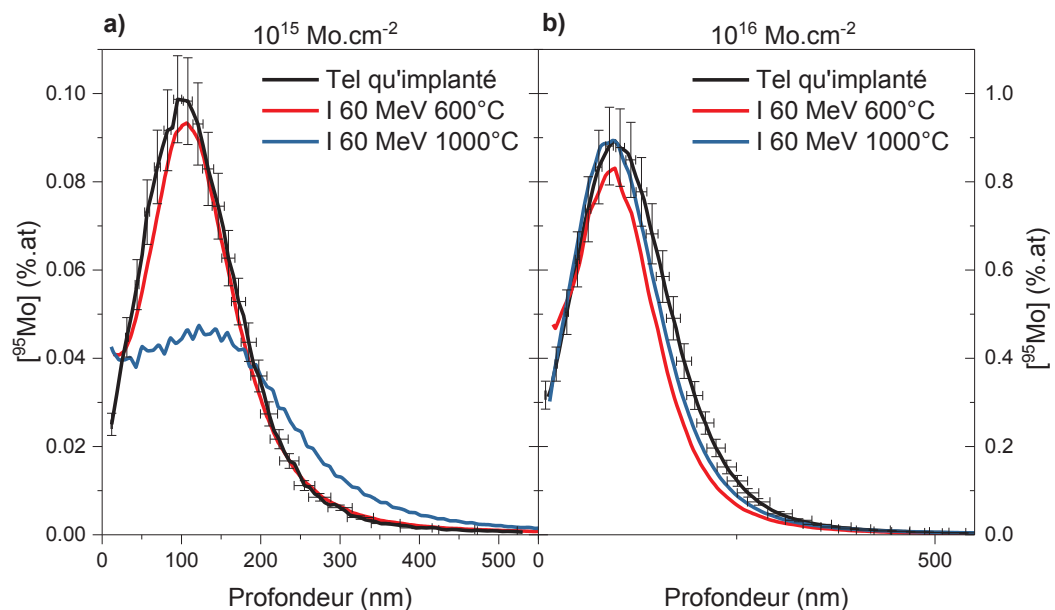


Figure 4.9 : Profils du Mo pour des irradiations en régime mixte, avec des iodures de 60 MeV à 600 et 1000 °C, a) pour une fluence de $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$ et b) de $10^{16} \text{ Mo.cm}^{-2}$

Le Tableau 4.2 présente le coefficient de diffusion apparent et le facteur de relâchement du Mo calculés pour l'irradiation à 1000°C de l'échantillon implanté à une fluence de Mo de 10^{15} at.cm⁻². On obtient un coefficient de diffusion comparable à celui obtenu à 1000°C pour les irradiations avec les ions iode à 200 MeV, alors que le facteur de relâchement est sensiblement supérieur pour les irradiations aux ions iode 60 MeV.

Tableau 4.2 : Coefficient de diffusion apparent du Mo à 10^{15} at. cm⁻² et facteur de relâchement du molybdène associés aux irradiations d'échantillons d'UO₂ par des ions iodes de 60 MeV à 1000 °C.

Conditions d'irradiation	Température (°C)	D (cm ² .s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
Iode 60 MeV	1000	$(7,6 \pm 3,9) \times 10^{-15}$	$(7,9 \pm 0,5) \times 10^{-6}$

Irradiations double faisceau avec des ions or de 6 MeV et tungstène de 36 MeV

Les résultats de l'irradiation double faisceau effectuée à JANNuS Saclay sont visibles en Figure 4.10. La figure 4.10 a) présente les profils obtenus sur les échantillons implantés à 10^{15} Mo.cm⁻² et la figure 4.10 b) concerne ceux implantés à 10^{16} Mo.cm⁻².

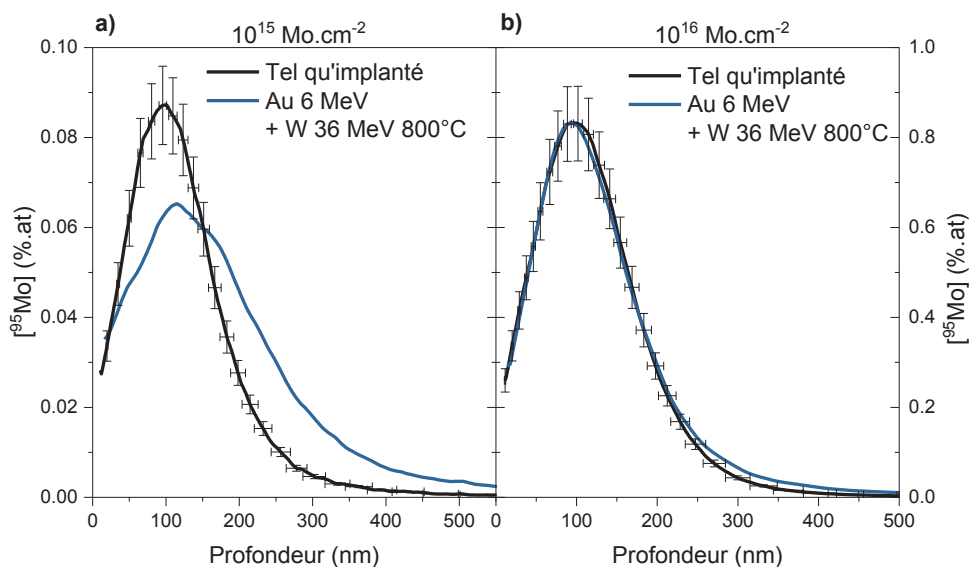


Figure 4.10 : Profils du Mo pour les irradiations double faisceau (Au 6 MeV +W 36 MeV) à 800 °C.

Comme pour l'échantillon irradié avec des ions Au seuls, nous n'avons pas pu utiliser le traitement RSF pour analyser les profils irradiés de l'échantillon implanté à 10^{15} Mo.cm⁻². Les profils présentés sur la Figure 4.10 a) sont donc uniquement recalés en profondeur et concentration. Les changements du RSF et de la vitesse d'abrasion sont probablement dus, comme précédemment, à la présence des ions Au implantés peu profondément dans l'échantillon. Les valeurs sont toutefois différentes de celles trouvées pour l'échantillon irradié avec des ions Au seuls. Les variations du RSF

entre les deux irradiations seraient alors dues à l'effet des ions tungstène qui ont déposé de l'énergie sur la zone implantée en or et donc modifié la matrice.

En revanche nous avons pu appliquer sans problème le traitement RSF pour l'échantillon implanté en Mo à 10^{16} at.cm⁻² et irradié et le profil obtenu est superposé à son profil tel qu'implanté. Nous mettons encore une fois en évidence une influence de la concentration en molybdène qui joue soit un rôle stabilisant pour le molybdène, soit pour la matrice *via* par exemple la création de défauts étendus.

Nous avons donc montré que le molybdène ne migre pas dans nos conditions d'irradiation Au + W à 800°C lorsqu'il a été implanté à une fluence de 10^{16} at.cm⁻². Les problèmes rencontrés pour le traitement RSF de l'échantillon implanté à une fluence de 10^{15} at.cm⁻² ne nous permettent pas de conclure sur le comportement du Mo à cette concentration, et donc, de déterminer l'influence éventuelle de la concentration du Mo sur sa mobilité.

3. Etude de l'évolution microstructurale de UO_2 et UO_{2+x} en fonction des conditions d'irradiation

Nous avons suivi l'évolution de la microstructure du dioxyde d'uranium (UO_2 et UO_{2+x}) sous l'effet des différents traitements d'irradiation par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X. Des observations d'échantillons d' UO_2 par microscopie ont également été réalisées.

3.1. Suivi de l'évolution structurale de UO_2 sous irradiation

3.1.1. Observation de la surface par microscopie

Afin de comprendre les différences de comportement du molybdène observées dans nos échantillons, nous avons comparé la surface de différents échantillons irradiés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Au microscope optique

La Figure 4.11 montre les clichés réalisés au microscope optique lors des analyses SIMS d'échantillons irradiés à 60 ou 200 MeV avec des ions iode et simultanément recuits à 1000 °C. L'échantillon irradié par des ions iode de 60 MeV à 10^{15} ions cm⁻² présente un aspect de surface très différent de celui des autres échantillons : les joints de grains sont plus marqués et la surface est plus sombre, ce qui n'est pas le cas de son analogue à plus forte fluence en molybdène ou celui irradié avec des ions iode de 200 MeV à 1000 °C.

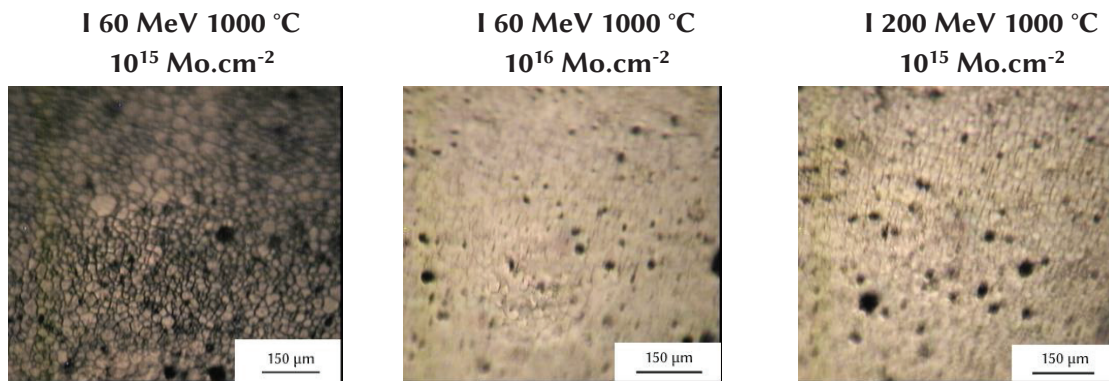


Figure 4.11 : Clichés de microscopie optique des échantillons irradiés avec des ions iode de 60 et 200 MeV à 1000 °C.

Au microscope électronique à balayage

Les évolutions de la surface des échantillons irradiés en régime électronique ont été suivies par microscopie électronique à balayage. Sont uniquement comparés ici les échantillons irradiés avec des ions soufre de 100 MeV à 600 °C et des ions iode de 200 MeV à 1000 °C, leurs homologues irradiés à plus faibles températures présentant les mêmes caractéristiques de surface.

La Figure 4.12 présente les clichés MEB de l'échantillon irradié par des ions soufre de 100 MeV à 600 °C. On peut distinguer sur le cliché de gauche les zones irradiée (sombre) et non-irradiée (claire) de l'échantillon. On retrouve la forme arrondie du bout de la patte métallique ayant servi à tenir l'échantillon dans la cellule d'irradiation. L'aspect des grains diffère dans les deux zones, ils sont plus foncés sur la partie irradiée. Des porosités sont également observables en plus grand nombre que dans les échantillons tels qu'implantés mais l'on ne note pas de différences sur la morphologie des joints de grains entre les deux types d'échantillons.

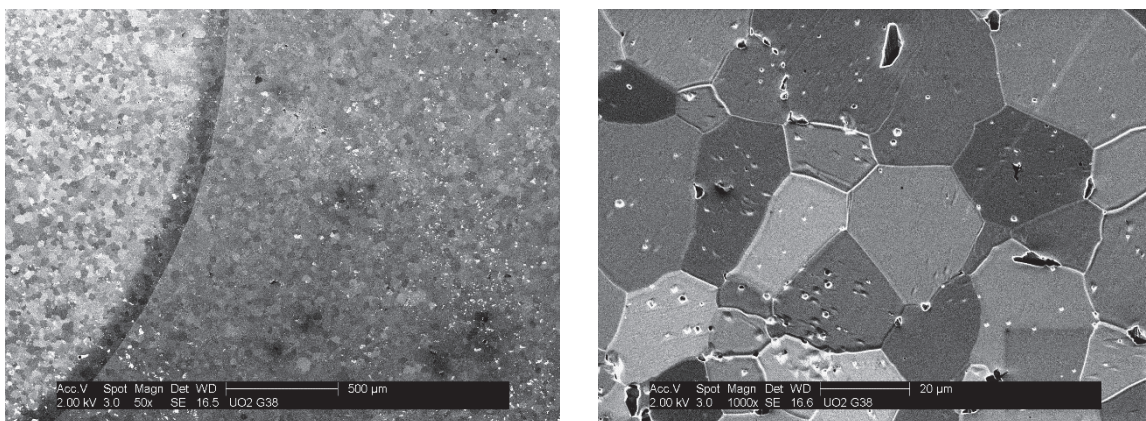


Figure 4.12 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de la surface de l'échantillon irradié avec des ions soufre de 100 MeV à 600 °C. A gauche grossissement x50, à droite x1000.

La Figure 4.13 montre les clichés MEB obtenus sur la surface de l'échantillon irradié avec des ions iode de 200 MeV et recuit à 1000 °C. On observe sur le cliché de gauche deux zones qui correspondent aux parties non irradiée (en haut) et irradiée (en bas). Elles se distinguent par les joints de grains bien plus marqués sur la partie irradiée. Les grains à cheval sur les deux zones

présentent un aspect très différent selon que l'on regarde la zone non irradiée et celle irradiée, indiquant qu'ils se sont probablement déformés sous l'effet de l'irradiation. Un zoom a été effectué sur la zone irradiée, et l'on constate effectivement une ouverture des joints de grains et la présence d'un grand nombre de porosités de tailles variables dues à l'irradiation.

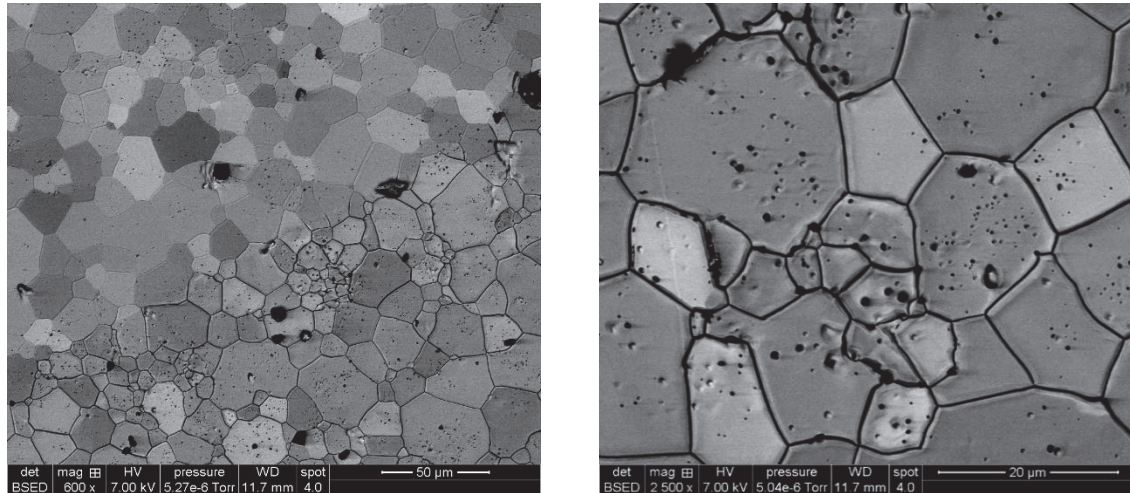


Figure 4.13 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de la surface de l'échantillon irradié avec des iodés 200 MeV à 1000 °C. A gauche grossissement x600 et x2500 à droite.

3.1.2. Spectroscopie Raman

Deux types d'analyse Raman seront présentés dans cette partie : les analyses de la surface des échantillons irradiés et des analyses réalisées en fonction de la profondeur de l'échantillon. Les analyses depuis la surface ont été effectuées sur les échantillons de dioxyde d'uranium stœchiométriques irradiés par des ions soufre, or et (or + tungstène). Les analyses en profondeur ont été réalisées sur les échantillons UO_2 irradiés avec des ions iode, de 60 et 200 MeV.

3.1.2.1. Etude de surface

La Figure 4.14 présente les spectres Raman d'échantillons irradiés selon 3 régimes d'irradiation : électronique pur (soufre 100 MeV, à T ambiante et 600 °C), balistique (Au 6 MeV à 800 °C) et mixte (Au 6 MeV + W 800 °C). Les échantillons étaient implantés en molybdène sur les 300 premiers nm avec une fluence de 10^{15} at cm^{-2} (balistique, mixte) ou 10^{16} at cm^{-2} (mixte, électronique).

Pour tous les échantillons irradiés, on observe la présence des bandes de défauts entre 500 et 650 cm^{-1} mais leur contribution globale est différente selon le régime d'irradiation. L'ajustement des spectres (montrés sur la figure) confirme que dans tous les cas, les 3 bandes de défauts U_1 , U_2 et U_3 sont présentes, mais leurs intensités relatives diffèrent entre UO_2 irradié en régime électronique pur (soufre) ou irradié en régime balistique (Au) et mixte (Au+W).

Nous comparons également pour les irradiations en régime mixte et balistique les spectres Raman d'un échantillon tel qu'implanté à 10^{15} Mo. cm^{-2} et ceux issus des zones « recuites » des échantillons, ayant subi uniquement l'effet de la température appliquée lors de l'irradiation. Dans tous les cas, on observe que ce seul traitement thermique entraîne une disparition quasi-totale des bandes de défauts qui étaient apparues après l'implantation en Mo. Il est intéressant de noter que

les bandes de défauts de l'échantillon tel qu'implanté sont d'intensités équivalentes à celles des échantillons irradiés en régime mixte, alors que l'irradiation par des ions Au seul entraîne une diminution de l'intensité des bandes défauts par rapport à l'échantillon TQI. On met donc en évidence un effet de la double irradiation Au+W sur la production des défauts dans UO_2 . Enfin, on peut voir qu'aucun effet de la fluence d'implantation n'est observé sur les échantillons irradiés en régime mixte Au+W.

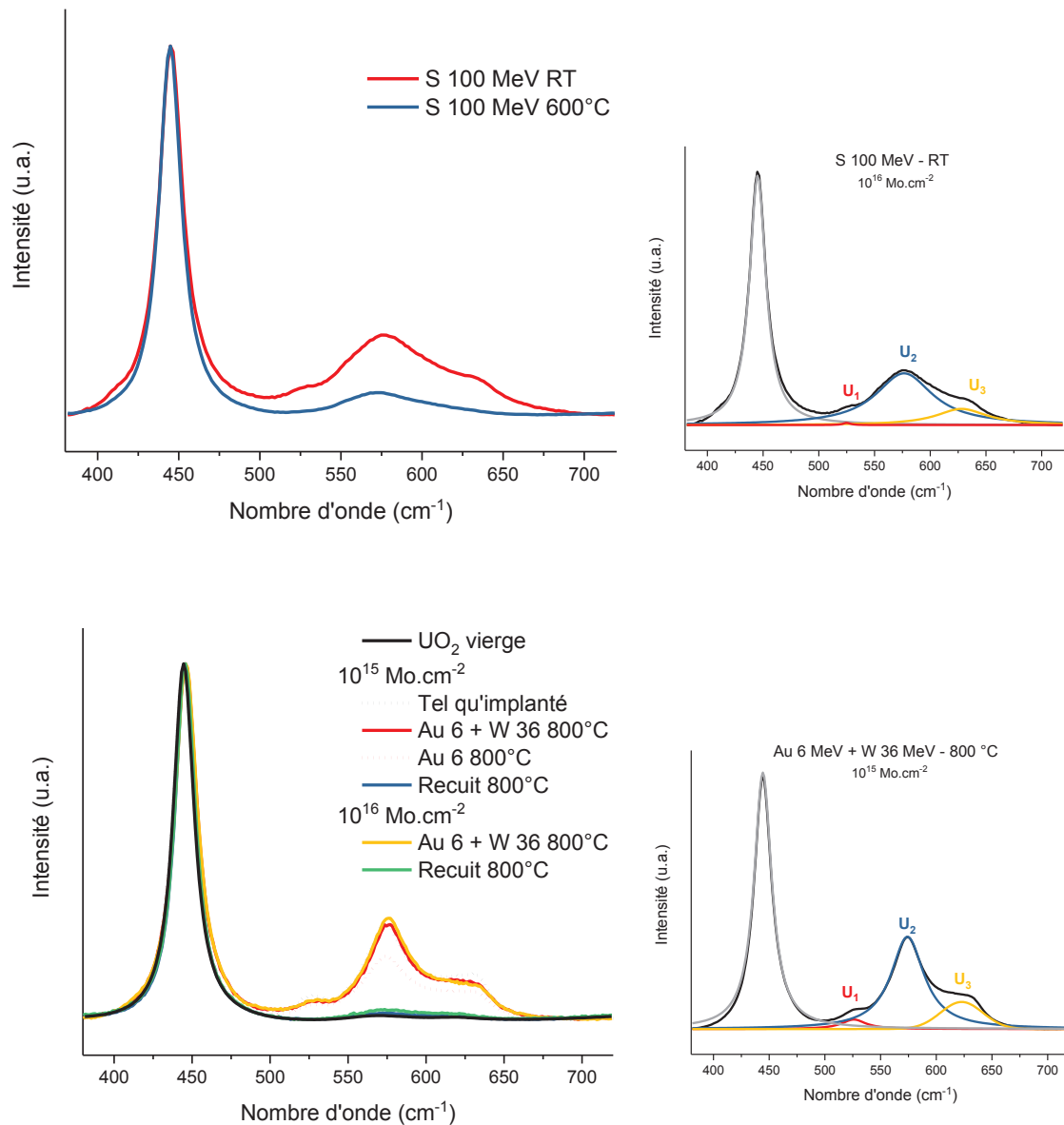


Figure 4.14 : Spectres Raman des échantillons implantés en Mo et irradiés en régime électronique (en haut) ou balistique et mixte (en bas). En pointillés sont représentés les irradiations/implantation induisant majoritairement des dégâts balistiques. A droite des graphes sont présentés les ajustements de certains spectres.

3.1.2.2. Etude de l'endommagement en profondeur d'échantillons UO_2 irradiés aux ions iode

Nous avons souhaité caractériser à l'aide de la spectroscopie Raman l'évolution de la microstructure en fonction de la profondeur des échantillons pour lesquels un relâchement du molybdène a été observé, c'est-à-dire les échantillons irradiés par des ions iode de 60 et 200 MeV. Dans le premier cas, il s'agit d'un régime d'irradiation mixte (balistique + électronique) alors que dans le second cas il s'agit principalement d'un régime d'irradiation électronique. Afin d'appréhender l'impact de la température sur la migration du molybdène et la microstructure UO_2 , les deux températures d'irradiation (600 et 1000 °C) sont comparées. Le but est ici d'étudier les évolutions microstructurales du dioxyde d'uranium en fonction de l'évolution des pouvoirs d'arrêt afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la migration du molybdène observée. On tente donc d'extraire une information en fonction de la profondeur de l'échantillon irradié et non plus seulement une information de surface.

A cette fin, une préparation d'échantillon particulière a été réalisée par la société PRIMEVerre sur ces échantillons. Les échantillons ont été découpés sur la tranche comme expliqué sur la Figure 4.15 et enrobés dans une résine afin d'être plus facilement manipulables. On peut ainsi analyser toute la zone irradiée en fonction de la profondeur de l'échantillon.

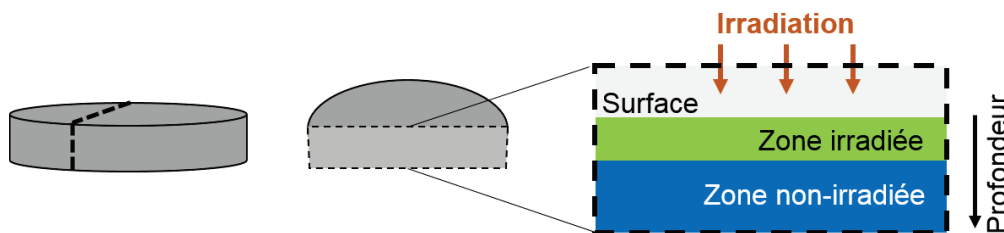


Figure 4.15 : Schéma de coupe des échantillons

Pour ces échantillons, les spectres Raman ont été moyennés tous les 1 microns de profondeur (résolution de l'analyse) sur toute la largeur de la cartographie, ce qui permet de suivre l'endommagement de la matrice en fonction de la profondeur de l'échantillon. A noter que le signal Raman du dioxyde d'uranium à la surface de l'échantillon est en partie parasité par celui de la résine enrobant l'échantillon, qui fluoresce fortement sous l'excitation laser. Il en résulte des variations artificielles des bandes de défauts sur le premier micron (1^{er} spectre). Les évolutions des bandes à la surface ne seront donc pas considérées sur cette zone de l'échantillon. Le molybdène étant implanté sur les 300 premiers nanomètres de l'échantillon, ces analyses ne permettent pas de suivre les évolutions de la matrice sous l'effet de l'implantation de molybdène mais uniquement sous celui de l'irradiation.

Les spectres correspondant aux irradiations avec des iodures de 200 MeV, à 600 et 1000 °C, sont visibles respectivement en Figure 4.16 a) et b). La Figure 4.16 a) montre que les intensités des bandes Raman évoluent en fonction de la profondeur de l'échantillon. La bande T_{2g} a une intensité faible sur les 10 premiers microns de l'échantillon, qui augmente ensuite pour devenir constante vers 13 microns. Le massif de défauts (U_1 , U_2 , U_3) évolue de manière complémentaire, il est intense jusqu'à 12 microns puis disparaît. Ces résultats montrent que l'échantillon est endommagé sur les 12 microns depuis la surface, ce qui correspond à la profondeur maximale de pénétration des ions iode de 200 MeV dans UO_2 . Cette figure montre également qu'un endommagement maximal est atteint

vers 10 microns, là où l'intensité de la bande T_{2g} est à son minimum. Il s'agit de la zone d'implantation des ions iode qui induisent de nombreux déplacements d'atomes (chocs balistiques) en s'arrêtant et créent donc un important désordre dans l'échantillon. Les effets des deux types d'endommagement induit par l'irradiation peuvent donc être différenciés à partir de l'évolution de l'intensité de la bande T_{2g} : des excitations électroniques sur la majorité du parcours de l'ion, caractérisées ici par une bande T_{2g} peu intense et plutôt constante, ainsi que les dommages balistiques, déduits de la chute de l'intensité de la T_{2g} .

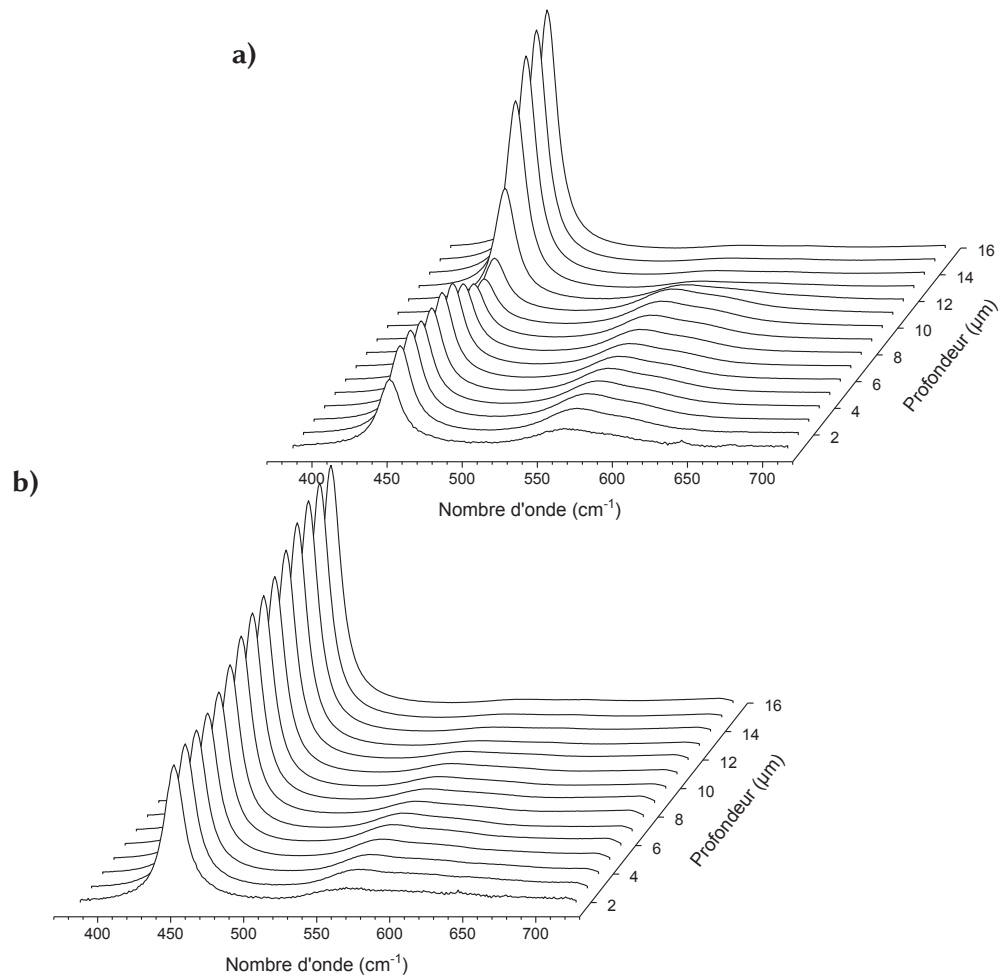


Figure 4.16 : Spectres Raman en fonction de la profondeur de l'échantillon sondé après une irradiation par des iodures de 200 MeV a) à 600 °C, b) à 1000 °C.

A 1000 °C, la Figure 4.16 b) montre que l'intensité de la T_{2g} évolue de manière très différente par rapport à 600 °C : elle croît régulièrement vers la profondeur de l'échantillon. L'intensité devient constante vers 13 microns. Le triplet de défauts disparaît au contraire à 13 microns, en bon accord avec les résultats à 600°C et les simulations SRIM. D'après ces spectres, le maximum d'endommagement se situe ici à la surface de l'échantillon et il se forme donc un gradient de défauts croissant depuis la surface. Ces évolutions des bandes Raman mettent en évidence une guérison des défauts créés sur le parcours de l'ion pendant l'irradiation à 1000 °C.

A partir des résultats d'analyse Raman obtenus en fonction de la profondeur pour les irradiations réalisées à 600 et 1000 °C, nous avons tracé sur la Figure 4.17 pour les irradiations avec des iodures de 60 (Figure 4.17 a)) et 200 MeV (Figure 4.17 b)), les évolutions de la largeur de la bande T_{2g} ainsi que le rapport des intensités de la bande de défaut U_2 sur l'intensité de la T_{2g} , en fonction de la profondeur. Le ratio U_2/T_{2g} permet en effet de mettre aisément en évidence la création de défauts puisqu'il tend vers zéro lorsque la bande de défaut U_2 disparaît, c'est-à-dire lorsque l'échantillon est peu déstructuré. Ces évolutions sont comparées à celles des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire du dioxyde d'uranium.

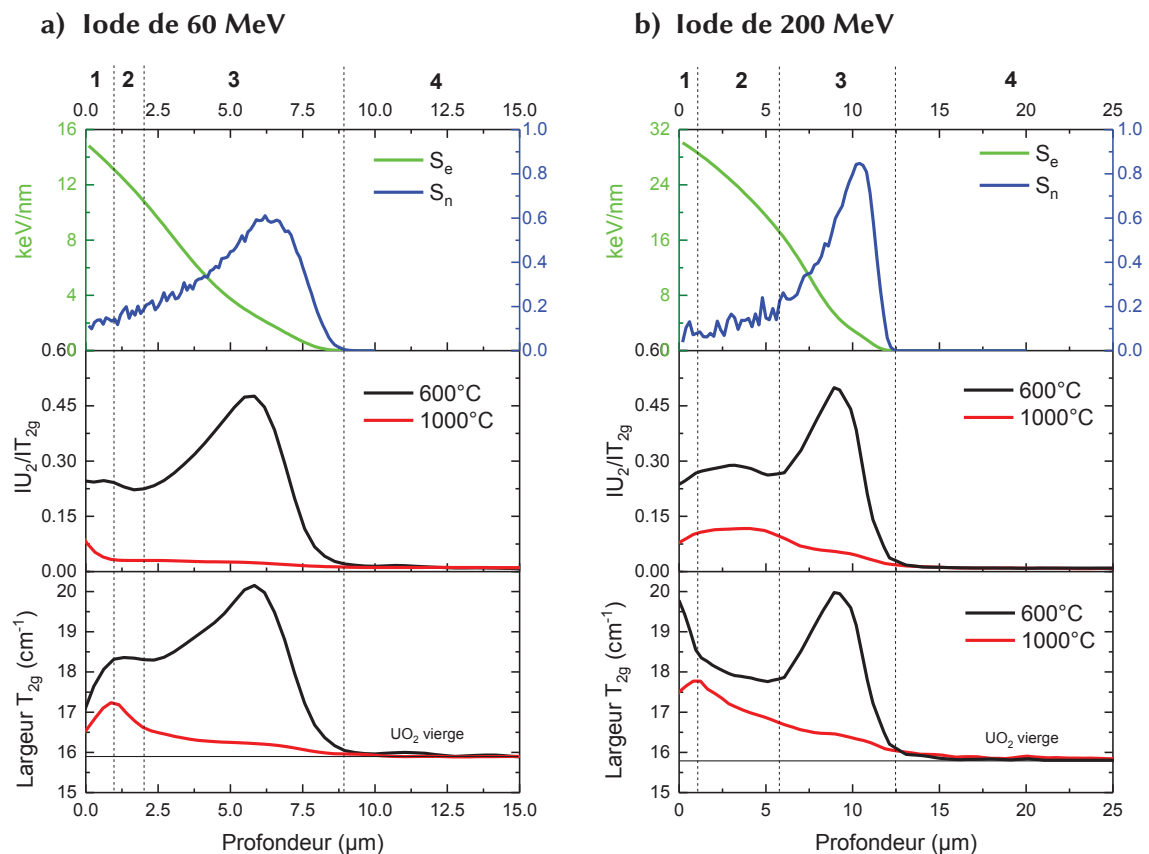


Figure 4.17 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire (haut), du ratio des intensités des bandes U_2 et T_{2g} (milieu) et de la largeur de la bande T_{2g} (bas) en fonction de la profondeur irradiée par des ions iode de 60 MeV (a) ou 200 MeV (b). Les deux températures de recuit (600 et 1000 °C) sont comparées.

Si l'on s'intéresse tout d'abord aux évolutions des courbes largeur $T_{2g} = f(\text{profondeur})$ et $I_{U_2}/I_{T_{2g}} = f(\text{profondeur})$ pour les irradiations avec des ions I de 60 MeV à 600 °C (courbes noires de la Figure 4.17 a)), on constate que quatre zones peuvent être identifiées qui sont indiquées sur la figure :

- Zone 1 ($< 1 \mu\text{m}$) : zone de surface incluant la zone d'implantation du molybdène
- Zone 2 (1 - 2 μm) : où les courbes varient peu avec la profondeur
- Zone 3 (2 - 9 μm) : zone de fortes variations d'intensités.
- Zone 4 ($> 9 \mu\text{m}$) : où les courbes ont atteint un minimum et ne varient plus.

Ces différentes zones peuvent être corrélées aux courbes des pouvoirs d'arrêt électroniques (verte) et nucléaire (bleue). Dans la troisième zone de l'échantillon, on constate que les bandes de défauts évoluent de manière analogue à la courbe du S_n . Les maximums respectifs sont toutefois légèrement décalés, ils se situent vers $5,8 \mu\text{m}$ pour les bandes de défauts contre $6,3 \mu\text{m}$ pour le S_n . Ce décalage en profondeur peut être expliqué par l'erreur induite par le signal de la résine. Dans la deuxième zone, où le S_e est fort mais décroît rapidement, on constate que la largeur de la T_{2g} décroît également et que l'évolution du ratio passe par un maximum. On montre ici l'impact des excitations électroniques sur la matrice UO_2 . Enfin, la dernière zone de l'échantillon, où la largeur de la bande T_{2g} est minimale et la bande U_2 inexistante, correspond à la partie non irradiée de l'échantillon et est bien située après la zone d'arrêt des ions iode, soit au-delà de $9 \mu\text{m}$. Ces différentes zones permettent donc de mettre en évidence les contributions des pouvoirs d'arrêt sur l'endommagement de l'échantillon.

Ces courbes montrent également que la délimitation entre les zones 2 et 3 correspond à un pouvoir d'arrêt électronique de $11 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ et un pouvoir d'arrêt nucléaire supérieur à environ $0,2 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$.

Si l'on regarde maintenant l'effet de la température sur les évolutions des bandes Raman, on constate une forte restructuration de l'échantillon à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. On observe un effondrement de la contribution liée aux défauts dans la zone 3 de l'échantillon et l'on retrouve quasiment la largeur de la T_{2g} de la zone non irradiée de l'échantillon. Cette restructuration est d'autant plus grande que l'on se situe profondément dans la zone irradiée comme visible sur l'évolution de la largeur de la T_{2g} . Les défauts créés dans les zones 2 et 3 étant de natures différentes, excitations électroniques pour la zone 2 et chocs balistiques pour la zone 3, ceci pourrait signifier que les défauts d'origine balistique ont donc été mieux guéris que ceux créés par excitations électroniques.

Ces différentes observations peuvent également être faites sur l'échantillon irradié avec des ions iode de 200 MeV (Figure 4.17 b)). L'évolution des bandes Raman à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ permet de délimiter les mêmes quatre zones dont les positions en profondeur sont :

- Zone 1 : $< 1 \mu\text{m}$
- Zone 2 : d' 1 à $6 \mu\text{m}$
- Zone 3 : de 6 à $12,5 \mu\text{m}$
- Zone 4 : $> 12,5 \mu\text{m}$

On constate que les évolutions de la largeur de la T_{2g} et du ratio suivent celle de la courbe du pouvoir d'arrêt nucléaire dans la troisième zone de l'échantillon. Leurs maximums sont quasiment situés à la même profondeur, à $9,3 \mu\text{m}$ pour les bandes Raman contre $10,4 \mu\text{m}$ pour le S_n .

La deuxième zone de l'échantillon met en évidence les défauts créés par les excitations électroniques avec une augmentation de la largeur de la T_{2g} et du ratio. Cet endommagement est moins marqué que pour la zone 3, où prédominent les défauts balistiques. Comme pour les irradiations avec les iodures de 60 MeV , l'effet de l'endommagement balistique prédomine pour un S_n supérieur à environ $0,2 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$.

A $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, on observe la très nette restructuration de l'échantillon, visible à la diminution de la largeur de la T_{2g} et de l'intensité de la bande U_2 . Elle est toutefois moins importante que pour les irradiations à 60 MeV , les courbes étant plus intenses dans cet échantillon après le recuit.

3.1.2.3. Bilan des résultats Raman dans UO_2

Nous avons ajusté les spectres Raman obtenus afin de déterminer l'aire du massif de défauts U_1 , U_2 et U_3 . La Figure 4.18 présente l'évolution de l'aire ($U_1+U_2+U_3$) en fonction du nombre de dpa créés dans l'échantillon par l'irradiation ou en fonction du pouvoir d'arrêt électronique. Il faut noter que pour l'échantillon irradié avec des ions Au, le signal Raman provient d'un volume plus large que le volume irradié. Le spectre obtenu est donc une moyenne entre la zone irradiée avec l'or et de l' UO_2 vierge. La même remarque peut être faite pour l'échantillon tel qu'implanté (TQI). Les échantillons implantés en Mo à une fluence de 10^{15} at.cm⁻² sont représentés par les points bleus, ceux implantés en Mo à une fluence de 10^{16} at.cm⁻² en orange. Pour comparaison, nous avons également placé le point (en gris) correspondant à l'aire totale des bandes de défauts sur un échantillon implanté à 10^{15} at.cm⁻² ayant seulement subi un recuit de 20 h à 1600°C (cf. chapitre 3).

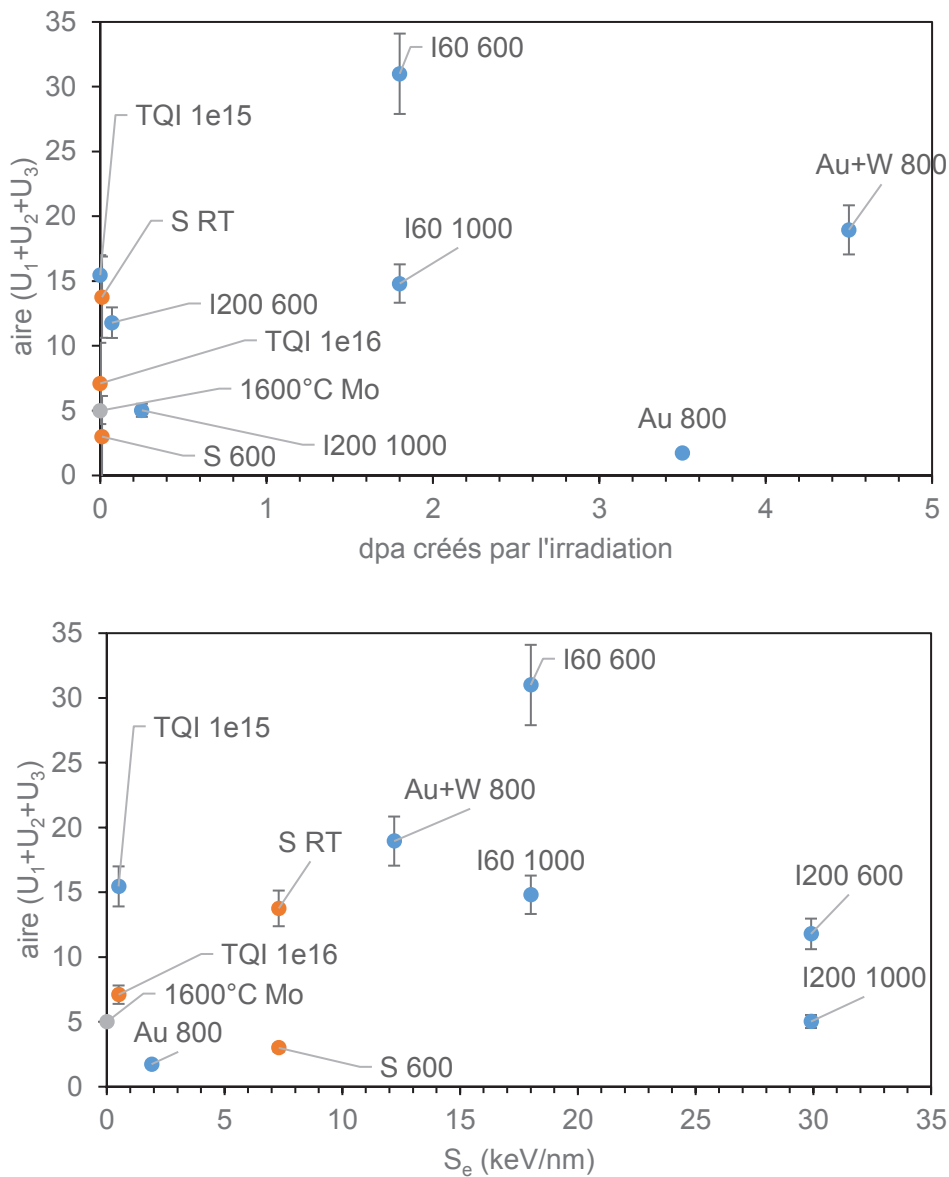


Figure 4.18 : Evolution de l'aire du massif de défauts ($U_1+U_2+U_3$) observés dans les échantillons d' UO_2 irradiés en fonction du nombre de dpa créés ou du pouvoir d'arrêt électronique S_e .

Intéressons-nous dans un premier temps à l'évolution de l'aire du triplet de défauts en fonction du nombre de dpa créés par l'irradiation. Tout d'abord, il est intéressant de remarquer l'effet de la fluence d'implantation de Mo sur l'intensité des bandes de défauts des échantillons non irradiés. Contrairement à ce qui pourrait être attendu, les bandes U_1 , U_2 et U_3 sont beaucoup plus intenses dans l'échantillon d' UO_2 implanté à 10^{15} at.cm⁻² (6 dpa produits) que dans l'échantillon implanté à 10^{16} at.cm⁻² (60 dpa produits).

A nature et énergie des ions identiques, l'augmentation de la température d'irradiation entraîne une diminution de l'aire des bandes de défauts (par exemple, entre soufre RT et soufre 600 °C, ou iode 60 MeV 600 °C et 1000 °C). Dans le cas des irradiations aux ions soufre, produisant un nombre négligeable de dpa, l'application d'une température de 600°C suffit à entraîner une diminution du signal des bandes de défauts U_1 , U_2 et U_3 à un niveau inférieur à celui obtenu après un traitement thermique à haute température (1600°C 20h). L'effet d'une faible température d'irradiation sur le recuit des défauts détectés en Raman a déjà été mis en évidence par Desgranges qui a montré que les bandes de défauts d'un échantillon d' UO_2 irradié avec des ions hélium de 25 MeV disparaissaient complètement lors d'un recuit à 675 °C (Desgranges *et al.*, 2014). Ce phénomène a été associé par les auteurs à la migration des défauts uranium.

La guérison des défauts avec la température est également visible pour l'irradiation avec des ions Au de 6 MeV à 800 °C. Alors que ces conditions d'irradiation ajoutent des dpa à l'échantillon en plus de ceux créés par l'implantation, l'aire des bandes de défauts diminue. L'effet de la température sur la microstructure est donc supérieur à celui de création de dpa. En revanche, cela n'est plus valable quand l'irradiation crée non seulement des dpa mais aussi des excitations électroniques : l'intensité des bandes de défauts de l'échantillon irradié par simultanément par les deux faisceaux Au + W est supérieure à celle de l'échantillon irradié par les seuls ions Au.

Ces observations sont confirmées par l'évolution de l'aire des bandes de défauts en fonction du pouvoir d'arrêt électronique. Tandis que l'irradiation avec des ions Au à 800°C a manifestement induit une guérison des défauts, celle en double faisceau Au+W à 800°C a entraîné une augmentation du désordre dans l'échantillon.

Ces deux graphes montrent également que les irradiations avec des ions iode de 60 MeV (régime mixte) induisent un endommagement important de la matrice. A 600 °C, le massif de défauts est le plus intense de toutes nos conditions d'irradiation. A 1000 °C, son intensité est du même ordre de grandeur de celle de l'échantillon Au+W (également en régime mixte) et de celle de l'échantillon tel qu'implanté. On met ainsi en évidence le comportement particulier des échantillons irradiés en régime mixte balistique/électronique. Il semblerait que ce régime induise la production d'un plus grand nombre de défauts que les seuls régimes balistiques ou électroniques.

On constate que l'irradiation avec des ions iode à 200 MeV (en régime électronique) à 600 °C n'induit pas de variation notable de l'intensité du triplet de défauts, par rapport à l'échantillon TQI. En revanche, l'application d'une température de 1000°C entraîne une guérison des défauts à un niveau équivalent à celui observé après irradiation avec des ions soufre à 600°C. Rappelons que les échantillons irradiés avec de l'iode ont une concentration de Mo dix fois inférieure à celle des échantillons irradiés avec des ions soufre.

3.1.3. Diffraction de rayons X

Les échantillons irradiés ont été analysés par DRX. Pour chacun des spectres, on retrouve toujours les raies caractéristiques du dioxyde d'uranium. Aussi par souci de clarté, nous avons choisi de montrer un zoom sur la raie (111) (Figure 4.19).

On observe pour tous les échantillons un élargissement des raies d' UO_2 , signe d'une déstructuration induite par irradiation.

Les spectres à 600 °C présentent un épaulement à gauche de la raie (111) qui peut être attribué à la zone implantée en molybdène. Cet épaulement n'est plus visible à 1000 °C, ce qui signifie qu'à cette température il y a eu recuit des défauts d'implantation. En revanche, on l'observe encore sur les échantillons irradiés avec de l'or à 800 °C (Au et Au+W) : les ions or s'implantent dans l'échantillon à environ 1 micron de la surface et sont donc sondés par la DRX. Cette zone peut donc également être attribuée à la présence des ions or implantés.

Tous ces éléments confirment que l'irradiation à 1000 °C a induit une restructuration plus importante de l'échantillon en comparaison de l'irradiation à 600 °C.

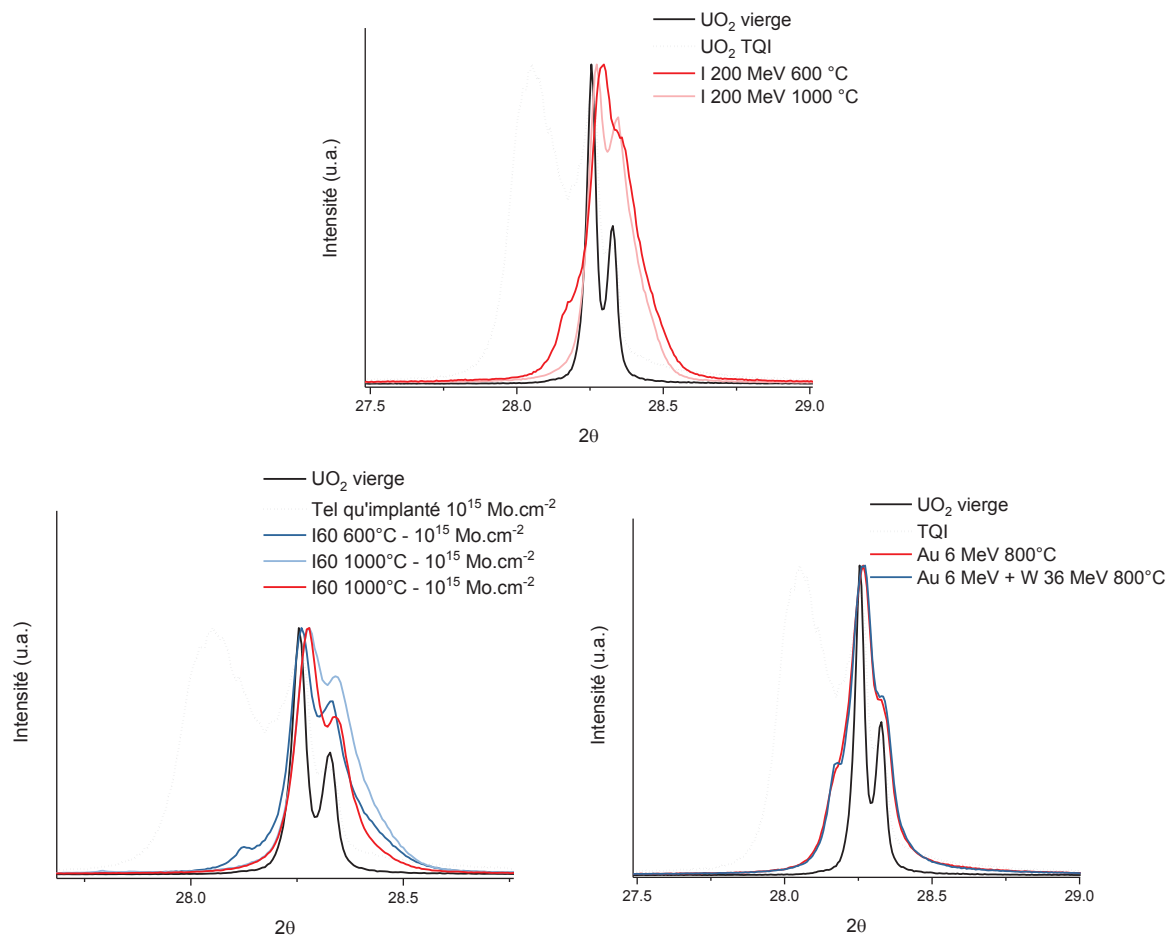


Figure 4.19 : Diffractogrammes des échantillons d' UO_2 irradiés, zoom sur la raie (111).

La Figure 4.20 présente le diffractogramme de l'échantillon implanté à $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$ et irradié avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C. On note l'apparition de nouvelles raies de diffraction de

faible intensité à 30,7°, 37,7 et 43,4°. Seule la raie à 30,7° est visible pour les irradiations avec des iodures de 200 MeV à 600 °C et elle est bien moins intense. Ces raies, que nous n'avons pas pu attribuer, sont positionnées à des angles différents de celles observées sur les échantillons d'UO₂ implantés en Mo et recuits (chapitre 3) et de celles relevées par Ha *et al* (Ha *et al.*, 2011). Elles sont néanmoins caractéristiques de la présence de molybdène dans la structure d'UO₂.

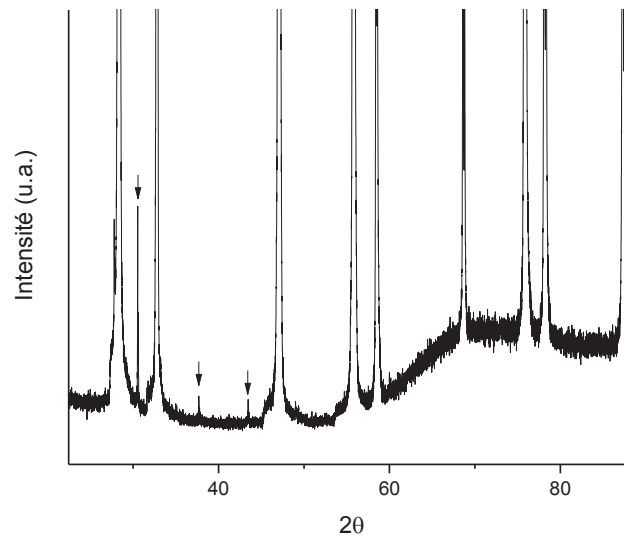


Figure 4.20 : Zoom sur les nouvelles raies de diffraction de l'échantillon irradié avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C et initialement implanté à 10^{15} Mo.cm⁻².

Les diffractogrammes ont ensuite été ajustés et les valeurs de paramètres de maille (*a*) et de largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont données dans le Tableau 4.3. Il n'y a pas de variation significative du paramètre de maille selon les conditions d'irradiation. Seule l'implantation du Mo à température ambiante entraîne une augmentation significative de *a*.

Tableau 4.3 : Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur obtenus par ajustement des diffractogrammes d'échantillons irradiés, comparaison avec un UO₂ vierge et TQI.

	<i>a</i> (Å)	$\Delta a/a$ (%)	FWHM
UO ₂ vierge	5,4716 ± 0,0004	-	0,0045 ± 0,0018
TQI	5,4744 ± 0,0004	0,0515	1,6377 ± 0,2302
I 200 MeV 600 °C	5,4717 ± 0,0004	0,0020	0,1072 ± 0,0222
I 200 MeV 1000 °C	5,4709 ± 0,0004	-0,0129	0,0371 ± 0,0131
I 60 MeV 600 °C	5,4715 ± 0,0004	-0,0012	0,0486 ± 0,02106
I 60 MeV 1000 °C	5,4715 ± 0,0004	-0,0009	0,0679 ± 0,0222
I 60 MeV 1000 °C 10 ¹⁶ Mo.cm ⁻²	5,4726 ± 0,0004	0,01919	0,0018 ± 0,0050
Au 6 MeV 800 °C	5,4707 ± 0,0004	-0,0168	0,0225 ± 0,0032
Au + W 800 °C	5,4722 ± 0,0004	0,0115	0,0428 ± 0,0055

Dans le cas de l'échantillon irradié avec de l'or à 800 °C, nous avons observé une diminution notable de la largeur des raies de diffraction avec l'augmentation de 2θ, et donc, avec l'augmentation

de la profondeur sondée. Alors qu'aux faibles angles on sonde principalement la zone irradiée, aux grands angles, l'épaisseur analysée inclut une part importante d' UO_2 vierge. La largeur moyenne obtenue pour cet échantillon n'est donc pas représentative de la zone irradiée et ne sera pas discutée.

La Figure 4.21 représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction pour chacun des échantillons en fonction du nombre de dpa créés par l'irradiation ou en fonction du pouvoir d'arrêt électronique.

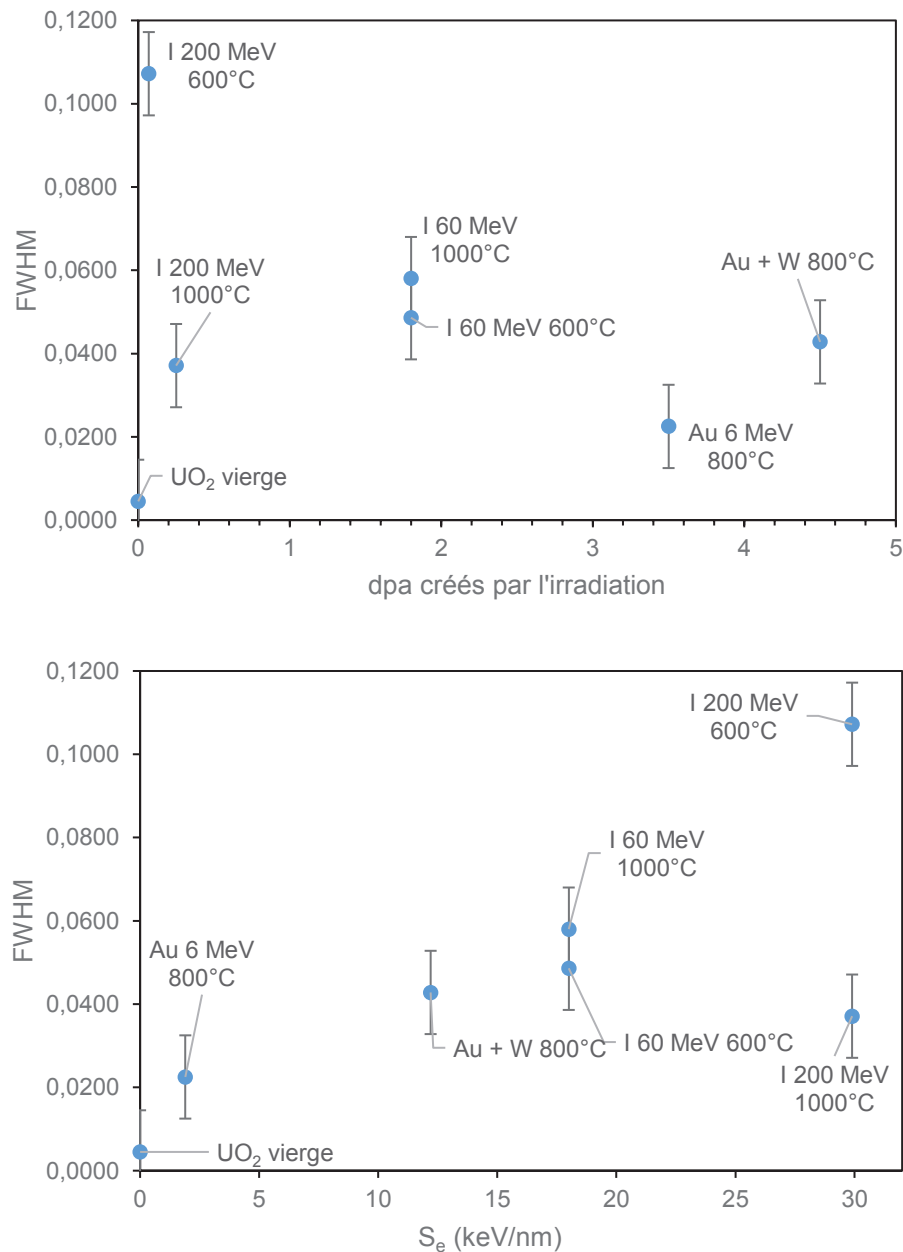


Figure 4.21 : Evolution de la largeur à mi-hauteur moyenne des raies de diffraction en fonction du nombre de dpa créés dans UO_2 ou en fonction du pouvoir d'arrêt électronique S_e .

Les remarques principales quant à l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction des dpa sont les suivantes :

- Quelles que soient les conditions d'irradiation appliquées, les raies de diffraction sont toujours plus larges que celles d'un échantillon vierge d' UO_2 . Cela est en accord avec les résultats de spectroscopie Raman, et montre que la restructuration de la matrice n'est jamais totale, malgré le recuit des défauts d'implantation.
- La largeur des raies de diffraction de l'échantillon irradié avec des ions iode 200 MeV à 600 °C est très supérieure à celle des autres échantillons. Un endommagement maximum de la structure s'est donc produit dans ces conditions. Mais la largeur des raies diminue logiquement lorsque la même irradiation est menée à 1000 °C.
- On ne note aucune différence significative entre les largeurs à mi-hauteur des raies des deux échantillons irradiés par des ions iode de 60 MeV, à 600 ou à 1000°C. Ce comportement est particulier puisqu'il signifie que dans ces conditions, la température n'a pas d'effet notable sur le recuit des défauts.
- En dehors de ces deux échantillons (iode 200 MeV 600 °C et iode 60 MeV 1000 °C), les trois autres échantillons (Au+W, I 200 MeV 1000 °C et I 60 MeV 600 °C) ont des largeurs de raie identiques.

Enfin, l'évolution des largeurs de raie de diffraction en fonction du pouvoir d'arrêt électronique montre une tendance assez nette, avec une augmentation relativement proportionnelle à S_e .

3.2. Effet de l'irradiation sur la microstructure d' UO_{2+x}

Les échantillons étudiés ici ont été irradiés avec de l'iode de 60 MeV à 1000°C et avec de l'iode de 200 MeV à 500, 600 et 1000 °C. Nous présentons ici leur caractérisation par spectroscopie Raman et DRX.

3.2.1. Spectroscopie Raman

La Figure 4.22 présente les cartographies Raman d'un échantillon UO_{2+x} irradié par des ions iode de 200 MeV à 1000 °C. Elles ont été réalisées à l'interface entre la zone irradiée et la zone protégée de l'irradiation. On peut ainsi avoir sur la même cartographie les évolutions des bandes de défauts sous l'effet du seul recuit thermique à 1000 °C et sous l'effet combiné de l'irradiation et de la température.

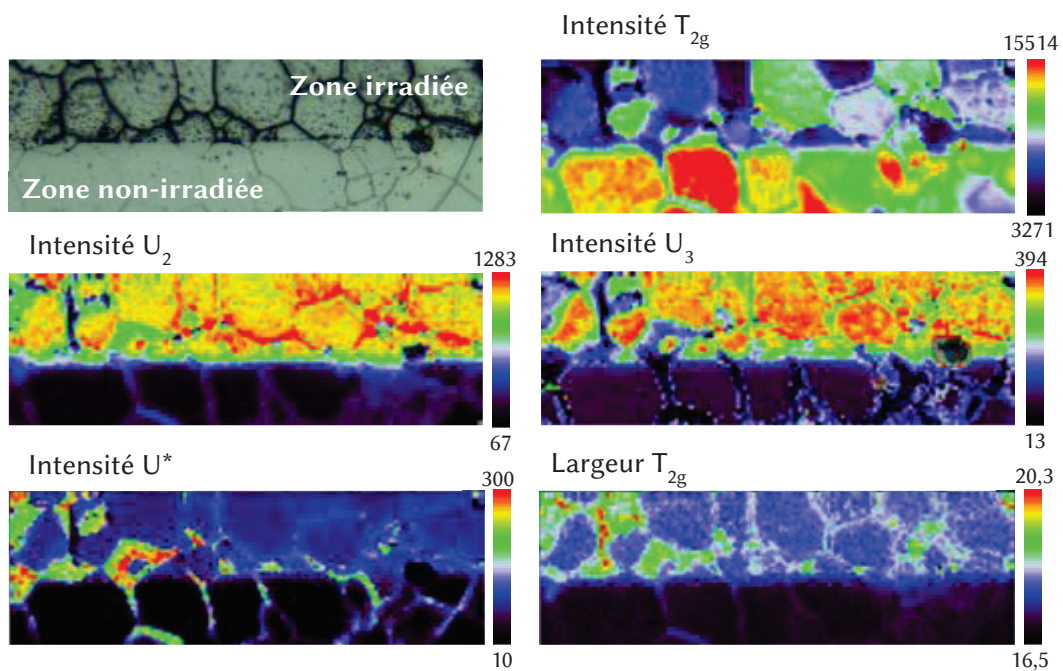


Figure 4.22 : Cartographies Raman d'un échantillon d' UO_{2+x} irradié par des ions iode de 200 MeV à 1000 °C. Suivi des intensités des bandes T_{2g} , U_2 , U_3 et U^* et de la largeur de la bande T_{2g} .

La Figure 4.22 présente les évolutions des intensités de la bande T_{2g} et des bandes de défauts U_2 et U_3 ainsi que de la bande U^* visible dans tous nos échantillons d' UO_{2+x} . Elle montre également l'évolution de la largeur de la bande T_{2g} . La bande U_1 n'est pas observée dans ces échantillons.

En règle générale, l'intensité des bandes de défauts augmente dans la zone irradiée contrairement à la bande T_{2g} dont l'intensité diminue. Ces résultats sont en accord avec les résultats montrés précédemment dans l' UO_2 . On observe que pour les échantillons oxydés la bande U^* , présente seulement aux joints de grain dans la zone non irradiée et recuite à 1000 °C, est également visible dans les grains de la zone irradiée. Son intensité est plus forte dans la zone irradiée et particulièrement lorsqu'un grain sous-jacent est analysé, comme visible dans la partie gauche de la cartographie où elle n'est plus limitée aux joints de grains.

Les spectres moyens des échantillons d' UO_{2+x} irradiés sont réunis en Figure 4.23. Ils correspondent aux irradiations par des ions iode de 60 MeV à 1000 °C et 200 MeV à 500 et 1000 °C. Ont été ajoutés à la figure, le spectre d'un grain présentant un massif de défaut intense provenant de la cartographie de l'échantillon irradié par des ions iode de 200 MeV à 500 °C ainsi que le spectre moyen de la zone non-irradiée de cet échantillon.

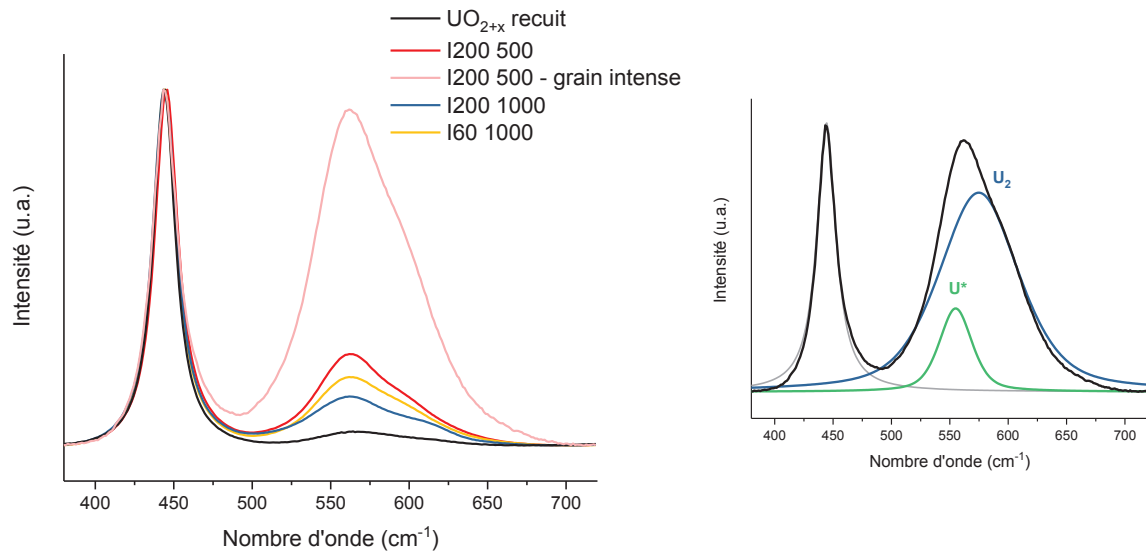


Figure 4.23 : Spectres Raman des échantillons d' UO_{2+x} irradiés avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C, 200 MeV à 500 et 1000 °C et d'un UO_{2+x} recuit sous vide à 1000 °C. Le spectre d'un grain présentant un massif de défauts intense issu de la cartographie des ions iode de 200 MeV à 500 °C est également montré, ainsi son fit à droite.

L'échantillon irradié par des ions iode de 200 MeV à 500°C est très hétérogène, comme le montre les spectres. De même, à 500°C, un massif de défauts d'intensité comparable à la bande T_{2g} est observé dans certains grains de l'échantillon. Aucun autre échantillon ne présente de massif de défauts aussi intense. On remarque également que l'augmentation de la température à 1000°C induit une importante restructuration de la matrice. En comparaison, les irradiations avec les ions iode de 60 MeV à 1000°C restructurent moins efficacement la matrice.

La Figure 4.24 présente l'évolution de l'aire du triplet de bandes de défauts en fonction du nombre de dpa créés par l'irradiation ou en fonction du pouvoir d'arrêt électronique. Pour comparaison, nous avons aussi représenté l'aire du triplet pour un échantillon d' UO_2 implanté en Mo à la même fluence. On remarque que la sur-stœchiométrie d' UO_2 entraîne une forte diminution de l'intensité des bandes de défauts produits par l'implantation. De plus, pour toutes nos conditions (énergie des ions iode, température), l'irradiation de l' UO_{2+x} entraîne une forte augmentation des bandes de défauts par rapport à l'échantillon tel qu'implanté. En particulier, l'effet de la température n'est pas aussi marqué dans UO_{2+x} que dans UO_2 . Dans UO_2 , lors de l'irradiation par des ions iode de 200 MeV, le passage de 600 à 1000°C résultait en la quasi-disparition du triplet de bandes de défauts. Dans UO_{2+x} , l'effet de la température est moindre, et à 1000°C, les bandes de défauts ont une aire encore très supérieure à celle mesurée dans l'échantillon tel qu'implanté. Nous mettons ainsi en évidence le comportement singulier sous irradiation d' UO_{2+x} par rapport à UO_2 .

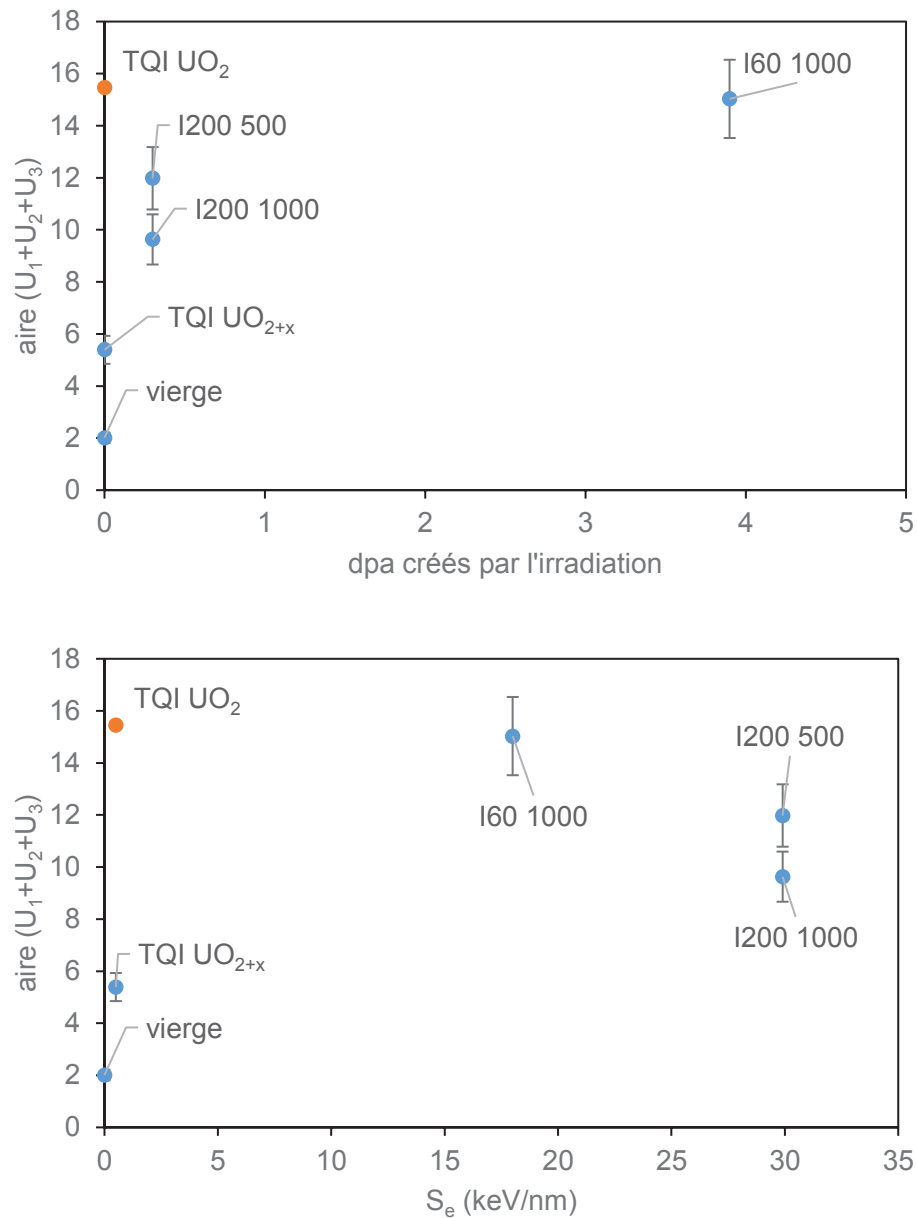


Figure 4.24 : Evolution du massif de défauts d'échantillons d' UO_{2+x} irradiés en fonction du nombre de dpa créés ou du pouvoir d'arrêt électronique S_e .

3.2.2. Diffraction des rayons X

La Figure 4.25 présente les diffractogrammes centrés sur la raie (111) obtenus sur les échantillons d' UO_{2+x} oxydés selon les protocoles 1 et B, à savoir respectivement sous gaz et vapeur d'eau, et irradiés en régime électronique par des ions iode de 200 MeV. Ils sont présentés en comparaison avec des échantillons d' UO_2 irradiés dans les mêmes conditions. Cette figure présente aussi les résultats obtenus pour des échantillons irradiés en régime mixte avec des ions iode de 60 MeV.

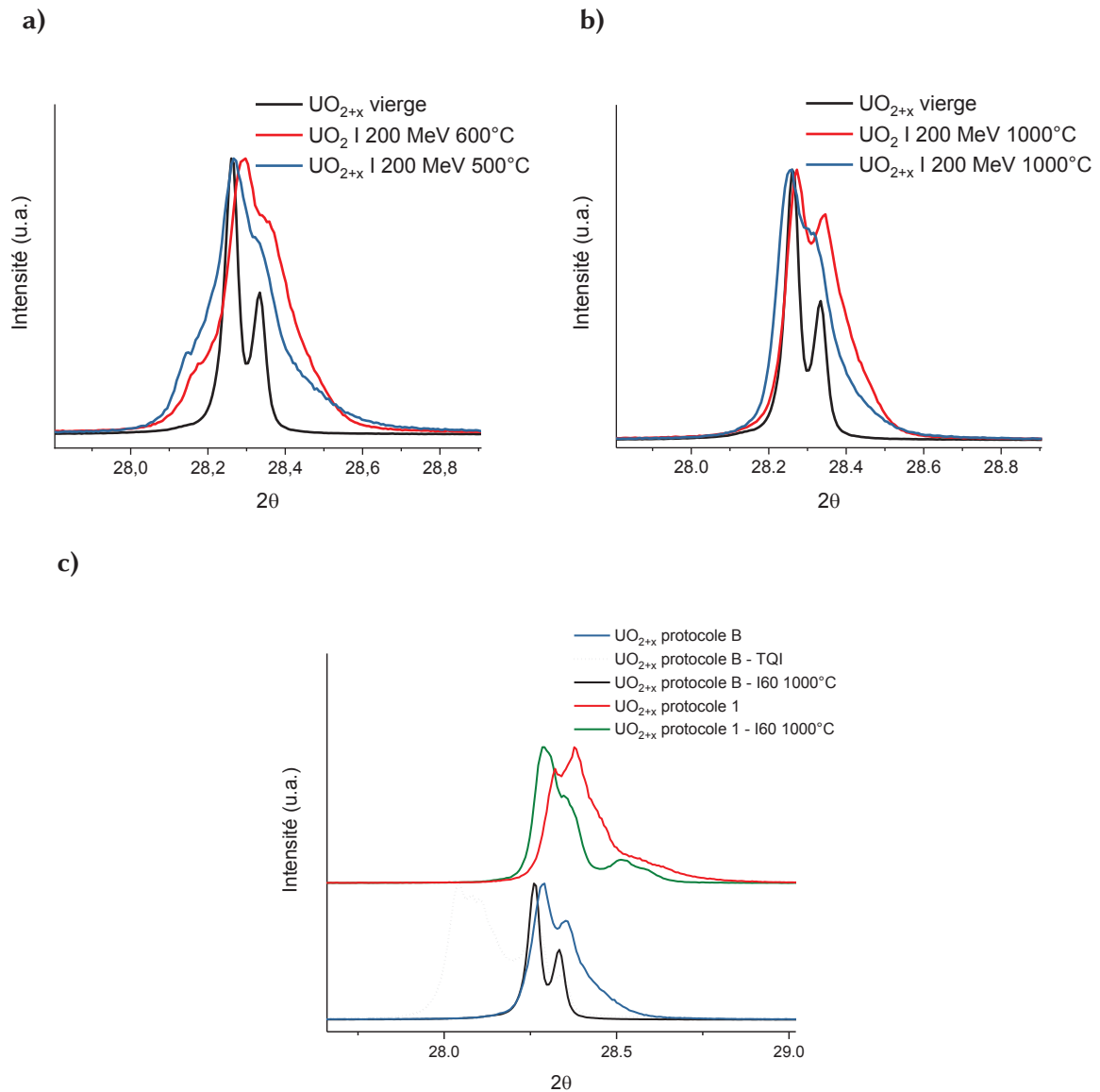


Figure 4.25 : Diffractogrammes centrés sur la raie (111) des échantillons d'UO₂ et d'UO_{2+x} (protocole B) irradiés en régime électronique avec des ions iode de 200 MeV à 500 °C (a) et 1000 °C (b), et d'échantillons d'UO_{2+x} oxydés selon les protocoles 1 et B et irradié avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C (c), comparés aux UO_{2+x} vierges et UO_{2+x} tel qu'implantés 10¹⁵ Mo.cm⁻²

On constate comme précédemment un élargissement des raies de diffraction sur tous les diffractogrammes, ce qui indique un endommagement des échantillons par l'irradiation. A 500 ou 600°C, les diffractogrammes présentent également un épaulement qui peut être attribué aux distorsions du réseau induites par les ions dans la zone implantée. Comme dans UO₂, le recuit total des défauts d'implantation du Mo n'est visible que pour les irradiations menées à 1000°C.

Comme pour les échantillons d'UO₂, nous avons ajusté les diffractogrammes afin d'obtenir le paramètre de maille et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction pour chacun des échantillons d'UO_{2+x}. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur obtenus par l'ajustement des diffractogrammes des échantillons d' UO_{2+x} irradiés et oxydés selon les protocoles 1 (P1) et B (PB).

	a (Å)	$\Delta a/a$ (%)	FWHM
I200 500 PB	$5,4707 \pm 0,0005$	-0,0166	$0,1111 \pm 0,0400$
I200 1000 PB	$5,4718 \pm 0,0004$	0,0038	$0,0294 \pm 0,0070$
I60 1000 PB	$5,4718 \pm 0,0005$	0,0038	$0,0326 \pm 0,0200$
I60 1000 P1	$5,4673 \pm 0,0005$	-0,0793	$0,0806 \pm 0,0200$

Nous n'observons pas de variation significative du paramètre de maille après irradiation des échantillons oxydés par le protocole B (vapeur d'eau). En revanche, une augmentation significative de a est observée pour l'échantillon oxydé sous gaz (protocole 1) après irradiation avec des ions iode de 60 MeV à 1000°C. Cela est lié à la formation d'une phase d' U_4O_9 , caractérisée sur les diffractogrammes par l'apparition d'une raie peu intense à droite des raies d' UO_2 . Il faut noter qu'un léger épaulement attribuable à U_4O_9 était déjà visible avant irradiation.

Les largeurs à mi-hauteur des raies ont été tracées en fonction des dpa induits par l'irradiation et du pouvoir d'arrêt électronique (Figure 4.26). Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans des échantillons d' UO_2 irradiés. On constate que l'échantillon oxydé sous gaz présente après irradiation avec des iodés de 60 MeV à 1000 °C, un désordre plus important que celui oxydé sous vapeur d'eau. Ce résultat est cohérent avec l'observation faite sur la formation d'une phase U_4O_9 .

Pour les échantillons oxydés sous vapeur d'eau, nous observons les mêmes largeurs à mi-hauteur de raies que dans UO_2 , à conditions d'irradiation similaire (nature, énergie des ions et température). Cela signifie que la sur-stœchiométrie d' UO_2 n'a pas de conséquence sur l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation.

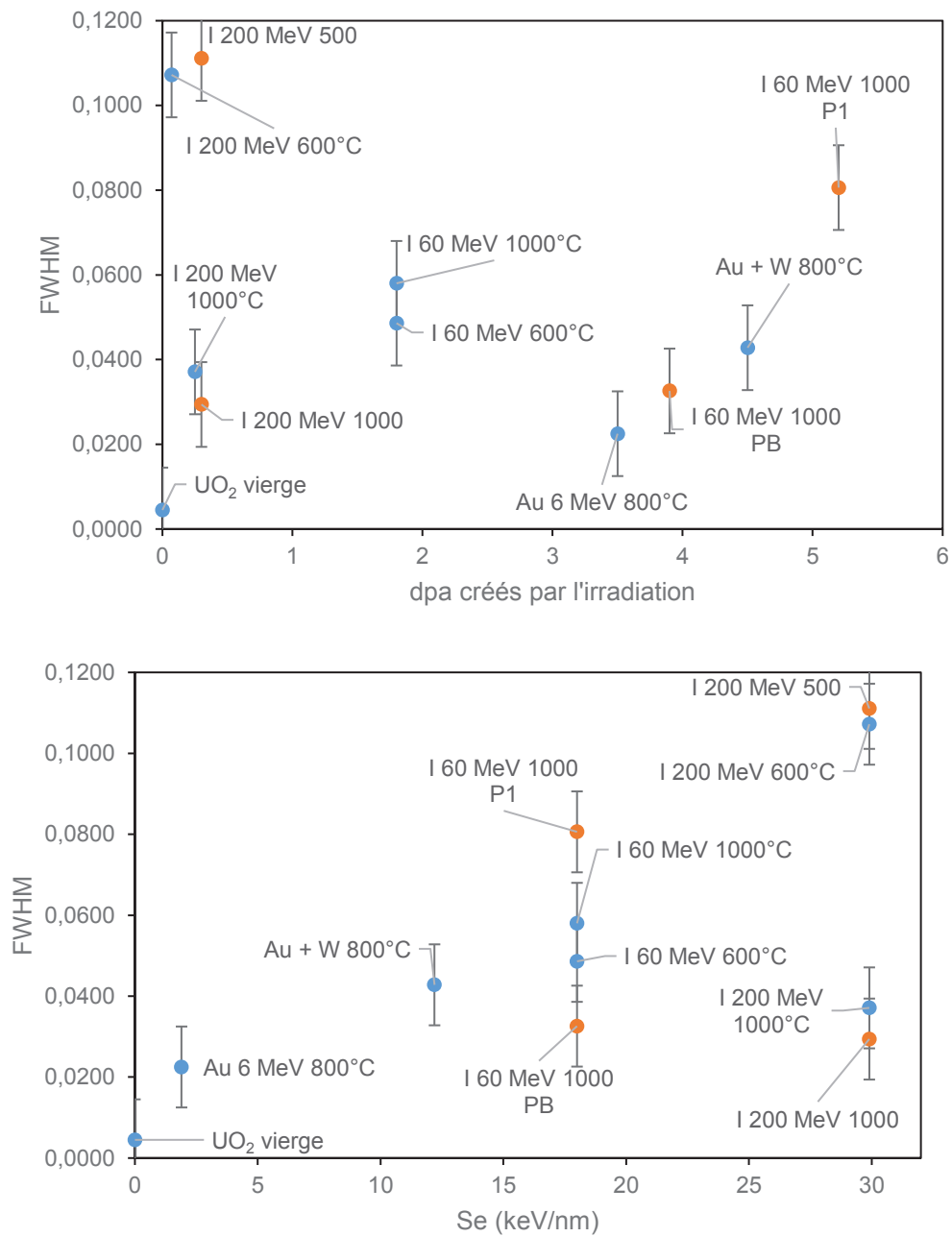


Figure 4.26 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction d'échantillons d'UO_{2+x} irradiés (en orange) comparés à des échantillons d'UO₂ (en bleu) en fonction des dpa et du pouvoir d'arrêt électronique.

4. Discussion générale

Nous avons étudié le comportement du molybdène implanté dans UO_2 sous l'effet combiné de l'irradiation et de la température. Les conditions d'irradiations ont été choisies afin de comparer les effets des différents types d'endommagement possibles : endommagement électronique (ions soufre de 100 MeV, iode de 200 MeV), endommagement balistique (ions Au 6 MeV), et effet combiné des effets électronique et balistique (régime mixte avec des ions iode de 60 MeV ou la double irradiation Au 6 MeV + W 36 MeV).

Les effets de deux types d'irradiation en régime électronique pur ont donc été étudiés, utilisant des ions soufre de 100 MeV (T ambiante et $600^\circ C$) ou des ions iode de 200 MeV (600 et $1000^\circ C$). Un relâchement du Mo est observé uniquement dans le dernier cas. De même, les effets de deux types d'irradiation en régime mixte ont été étudiés : avec des ions iode de 60 MeV ($600^\circ C$ et $1000^\circ C$) ou une double irradiation Au 6 MeV + W 36 MeV ($800^\circ C$). Un relâchement du Mo est observé dans le cas de l'irradiation avec des ions I 60 MeV à $1000^\circ C$. Dans le cas de la double irradiation, l'implantation des ions or à proximité du profil de Mo a entraîné une modification des propriétés de la matrice impactant les analyses SIMS, nous empêchant de conclure sur la migration éventuelle du Mo. Le même problème a été rencontré pour l'irradiation en régime balistique avec un seul faisceau d'Au 6 MeV.

Des études structurales de la matrice ont été entreprises afin de caractériser les conséquences de l'irradiation sur la microstructure. Aucune corrélation entre le degré d'endommagement de la matrice mesuré par spectroscopie Raman et DRX et le relâchement du Mo n'a pu être mis clairement en évidence. Ainsi, les 3 échantillons dans lesquels le Mo migre présentent un endommagement structural très différent après irradiation : l'échantillon traité à $1000^\circ C$ par des ions iode 200 MeV (régime électronique) a une quantité de défauts structuraux très faible alors que dans celui traité à $1000^\circ C$ par des ions iode 60 MeV l'aire des bandes de défauts Raman est équivalente à celle de l'échantillon tel qu'implanté.

Concernant les irradiations faites en régime électronique, le modèle de la pointe thermique (Toulemonde *et al.*, 2000) peut nous aider à la compréhension des phénomènes observés expérimentalement. Ce modèle permet une description des transferts d'énergie entre un ion incident et les électrons du matériau qu'il traverse. Il suppose que l'énergie déposée par les ions incidents lors d'une irradiation entraîne une augmentation locale de la température du réseau. Lorsque l'énergie déposée par l'ion excède celle de fusion du matériau, une trace peut se former le long de laquelle la structure du matériau est fortement endommagée. La formation de traces est observée dans les matériaux soumis à de fortes excitations électroniques.

Le modèle de la pointe thermique considère que les deux sous-réseaux électronique et atomique du matériau sont couplés. Lors de l'irradiation, l'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux électrons du matériau qui se thermalisent et transmettent leur énergie aux atomes du réseau par couplage électrons-phonons. L'énergie est rapidement dissipée par diffusion radiale ce qui entraîne une trempe thermique.

La diffusion de la chaleur dans chacun des sous-réseaux électronique et atomique peut être décrite par les équations (51) et (52).

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad (51)$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + g(T_e - T_a) + B(r, t) \quad (52)$$

Où $C_{e,a}$ désigne la chaleur spécifique ; $T_{e,a}$ la température ; $K_{e,a}$ la conductivité thermique, g est le terme de couplage électron-phonon et $A(r,t)$ et $B(r,t)$ sont les densités d'énergie déposée par l'ion incident à l'instant t pour un rayon r donné autour de la trajectoire de l'ion incident.

Nous avons utilisé le code de calcul i-TS (*inelastic Thermal Spike*) afin de simuler le dépôt d'énergie induit par nos irradiations avec des ions iode de 60 et 200 MeV, des ions tungstène de 36 MeV et les ions soufre de 100 MeV. Les différents paramètres utilisés ont été les mêmes que ceux utilisés dans la thèse de B. Marchand (Marchand, 2012). Par ailleurs, pour la suite, nous avons utilisé $B = 0$, ce qui signifie que tous les calculs ont été effectués en prenant un $S_n = 0$. Toulemonde *et al.* estiment que le critère de formation de traces dans UO_2 (matériau connu pour ne pas s'amorphiser (Matzke *et al.*, 2000)) correspond à l'énergie de vaporisation calculée à $3 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$.

Irradiation avec des ions soufre de 100 MeV

Nous avons estimé les énergies déposées par le passage d'un ion soufre de 100 MeV dans le dioxyde d'uranium dans un rayon de 4 nm autour de sa trajectoire, à température ambiante et à 600°C . Un pouvoir d'arrêt du matériau de $7 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$ a été utilisé pour le calcul. Le résultat (Figure 4.27) montre que pour ces irradiations, l'énergie ne dépasse jamais $1 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$, ce qui correspond à une température maximale de 2500 K, inférieure à l'énergie de fusion d' UO_2 estimée à $1,3 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$. Cette température maximale est atteinte en 10^{-13} seconde puis diminue rapidement jusqu'à 10^{-10} s à une température d'environ 400 K. Cet apport de température pourrait donc expliquer la restructuration du matériau observée par DRX et Raman à 600°C . Cependant l'énergie maximale atteinte est clairement trop faible pour former des traces latentes.

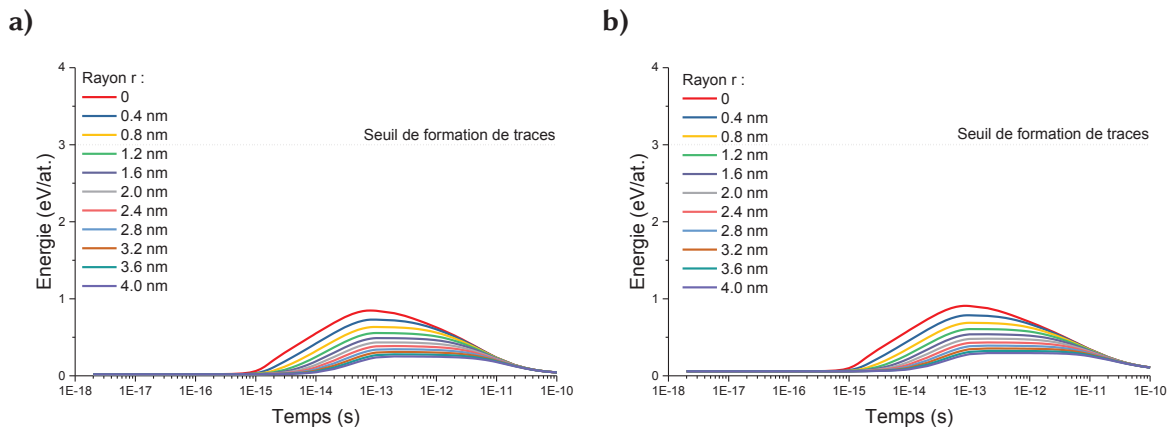


Figure 4.27 : Résultats des calculs iTS pour des ions soufre de 100 MeV à température ambiante (haut) et à 600°C (bas).

Irradiation avec des ions tungstène de 36 MeV

Nous avons estimé les énergies déposées par le passage d'un ion tungstène de 36 MeV dans le dioxyde d'uranium dans un rayon de 4 nm autour de sa trajectoire. Un pouvoir d'arrêt du matériau de $12 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$ a été utilisé pour le calcul. La Figure 4.27 présente l'énergie ($\text{eV} \cdot \text{at}^{-1}$) déposée lors du passage d'un ion en fonction du temps pour l'irradiation à 800°C . L'énergie transmise aux atomes

du réseau est d'environ $2,6 \text{ eV.at}^{-1}$ ce qui est inférieur à l'énergie nécessaire pour former une trace dans le dioxyde d'uranium.

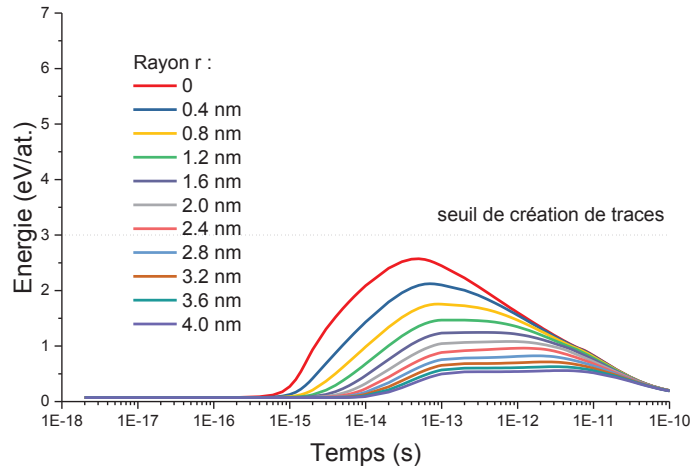


Figure 4.28: Résultats des calculs iTS pour des ions W de 36 MeV à 800°C .

Irradiation avec des ions iode de 60 MeV

Nous avons estimé les énergies déposées par le passage d'un ion iode de 60 MeV dans le dioxyde d'uranium dans un rayon de 4 nm autour de sa trajectoire. Un pouvoir d'arrêt du matériau de 15 keV.nm^{-1} a été utilisé pour le calcul. La Figure 4.29 présente l'énergie (eV.at^{-1}) déposée lors du passage d'un ion en fonction du temps pour l'irradiation à 600°C (a) et à 1000°C (b). L'énergie transmise aux atomes du réseau est d'environ $2,6 \text{ eV.at}^{-1}$ à 600°C et $2,7 \text{ eV.at}^{-1}$ à 1000°C ce qui est inférieur à l'énergie nécessaire pour former une trace dans le dioxyde d'uranium.

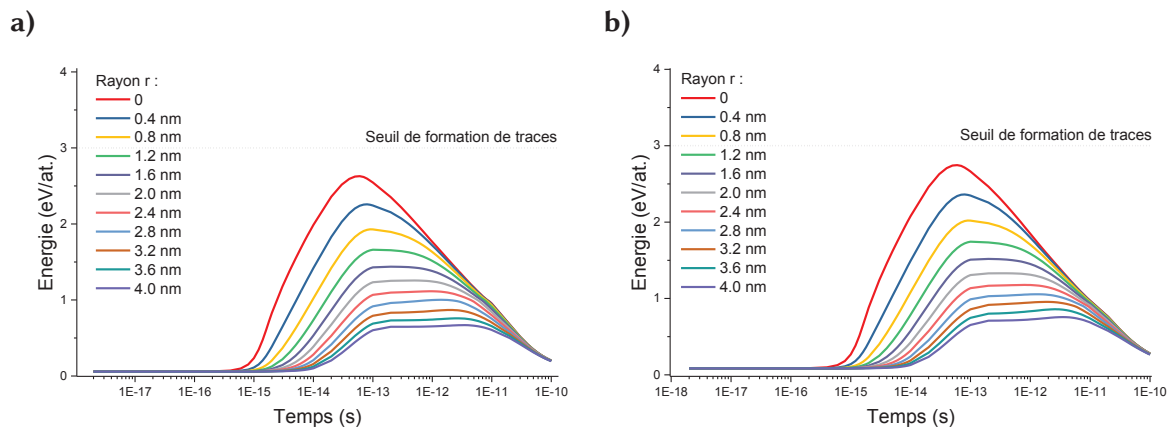


Figure 4.29 : Résultats des calculs iTS pour des ions iode de 60 MeV a) à 600°C b) à 1000°C .

Irradiation avec des ions iode de 200 MeV

Les mêmes calculs ont été effectués pour des ions iode de 200 MeV à 600 et 1000°C en prenant un pouvoir d'arrêt de 30 keV.nm^{-1} , et les résultats sont présentés en Figure 4.30 a) et b). L'énergie maximale reçue par les atomes du réseau est de $4,4 \text{ eV.at}^{-1}$ pour la température de 600°C et de $3,75 \text{ eV.at}^{-1}$ à 1000°C. L'énergie déposée est suffisante pour induire une fusion locale du matériau et l'apparition de traces latentes sur un rayon d'environ 1 nm, rayon qui est plus grand que le paramètre de maille du réseau cristallin UO_2 . Cela signifie qu'une trace se forme, pouvant fortement déstructurer le réseau et remettre en solution le molybdène qui était potentiellement piégé dans le réseau cristallin (comme montré dans le chapitre précédent).

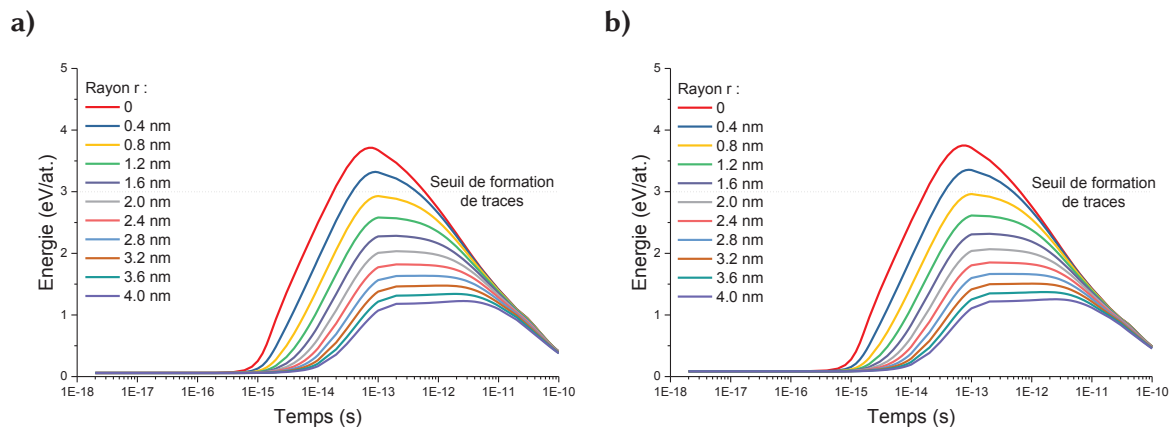


Figure 4.30 : Résultats des calculs iTS pour des ions iode de 200 MeV a) à 600°C b) à 1000°C.

Les irradiations par les ions soufre dans un régime purement électronique nous ont permis de montrer qu'en-dessous du seuil de formation des traces latentes, l'énergie apportée par l'irradiation pouvait servir au mieux à guérir les défauts de la structure sans pour autant faire migrer le molybdène.

Les calculs pour les irradiations par les ions iode à 200 MeV montrent que, cette fois, l'énergie seuil de formation de traces latentes est dépassée. De même que cela avait été observé pour UO_2 irradié par le Xe dans les mêmes conditions (Marchand *et al.*, 2013), ces conditions d'irradiation permettent la migration du molybdène à 600°C ou à 1000°C en mettant en œuvre la diffusion des nombreux défauts créés. Le relâchement du Mo est le même pour les deux températures d'irradiation, ce qui pourrait indiquer que la formation de trace suffit à induire la mobilité du molybdène, sans nécessité d'un apport supplémentaire de température. Il est également possible que le seuil de température induisant la migration se situe en dessous des 600°C étudié ici, et serait plutôt autour de 300°C comme suggéré dans une étude de Sonoda *et al.* effectuée avec des ions Xe^{14+} de 210 MeV (Sonoda *et al.*, 2010). Ces auteurs suggèrent qu'à partir d'une fluence de $5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$, le recouvrement des traces dans l'échantillon entraîne de profondes modifications de la microstructure avec la formation de nombreux défauts (défauts ponctuels, dislocations) dont la migration est accélérée à partir de 300 °C. Les ions utilisés et la fluence étant très proche de nos conditions d'irradiation, la migration du molybdène pourrait donc être liée à cette diffusion accélérée des défauts. Dans notre cas, il est aussi possible que la température ait un effet sur la migration de Mo mais trop faible pour être mis en évidence par SIMS, du fait de la résolution de cette technique.

Les calculs menés pour les irradiations avec des ions iode de 60 MeV sont plus délicats à interpréter car ils montrent que l'énergie apportée par les excitations électroniques n'est pas suffisante pour dépasser le seuil de création de traces latentes. Cependant, ce modèle ne tient pas compte de l'apport du S_n qui n'est pas négligeable dans ce cas puisque ces conditions se situent dans un régime mixte d'irradiation. Cette contribution du S_n pourrait expliquer la diffusion observée pour les irradiations dans ces conditions à 1000°C et pourrait expliquer le fort état déstructuré du matériau mis en évidence par microscopie et par les techniques Raman et DRX. Il est intéressant de constater que d'après nos calculs, les ions W de 36 MeV déposent une énergie équivalente à celle des ions iode de 60 MeV. Nous n'avons pas pu conclure sur l'effet de l'irradiation Au+W sur le comportement du Mo dans UO_2 , mais en comparaison avec ce qui est observé pour l'iode 60 MeV, on pourrait éventuellement s'attendre à ce qu'une migration du Mo soit activée pour des irradiations de W seul ou Au+W à des températures supérieures ou égales à 800°C.

Enfin, nous n'avons pas pu dans le cadre de cette thèse déterminer l'effet de la sur-stœchiométrie sur la migration du molybdène. Les analyses SIMS des échantillons irradiés seront effectuées dans les prochaines semaines. Néanmoins, une étude structurale sur ces échantillons a été menée. Les analyses DRX ne montrent pas de différence significative d'endommagement entre UO_2 et UO_{2+x} irradiés dans les mêmes conditions. La seule différence observée provient de la présence d'une phase U_4O_9 , initialement présente dans l'échantillon oxydé sous gaz, et dont la cristallisation semble avoir été favorisée par l'irradiation. La spectroscopie Raman présente des caractéristiques très différentes dans les échantillons d' UO_{2+x} . La bande de défauts U^* initialement détectée aux seuls joints de grains de l'échantillon est présente également dans les grains après irradiation. Mais d'une façon générale, l'intensité des bandes de défauts est équivalente dans UO_{2+x} par rapport à UO_2 , pour toutes nos conditions d'irradiation.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier la migration thermique et sous irradiation du molybdène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique UO_2 et sur-stœchiométrique UO_{2+x} . Une des réalisations majeures au cours de cette thèse a été de mettre au point un dispositif permettant de contrôler l'oxydation des échantillons d' UO_2 par voie humide afin d'obtenir des échantillons d' UO_{2+x} avec x inférieur à 0,1.

L'originalité de notre étude a consisté à suivre l'évolution des profils de concentration du Mo implanté dans le matériau, afin de déterminer les coefficients de diffusion de cet élément. Dans ce but, nous avons utilisé la spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS). Afin de nous affranchir des effets d'abrasion préférentielle des grains d' UO_2 , nous avons développé une méthodologie originale basée sur l'utilisation d'un porte-échantillon rotatif. En parallèle, des techniques de caractérisation structurale (spectroscopie Raman et diffraction de rayons X) ont été utilisées pour suivre l'évolution de la microstructure des matériaux sous l'effet des traitements thermiques et des irradiations.

Nous avons montré que le molybdène ne migre pas dans nos conditions expérimentales (jusqu'à 20 heures de recuit à 1600 °C) sous l'effet seul de la température. Aucun effet de la déviation à la stœchiométrie d' UO_2 n'a été mis en évidence (recuit de 4 h). Nous avons pu déduire un coefficient de diffusion apparent limite du Mo dans chacune des matrices (UO_2 et UO_{2+x}) de l'ordre de $2.10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En complément des expériences, des calculs de structure électronique par DFT ont été effectués. Nous avons modélisé l'incorporation du Mo dans différents types de défauts. Les paires de Frenkel permettent de simuler les dégâts d'implantation dans une matrice UO_2 . Pour simuler la présence du Mo dans UO_{2+x} , nous avons associé le Mo à une lacune d'U, en présence ou non d'atomes d'oxygène en position interstitielle, ou à un cuboctaèdre d'oxygène (4 interstitiels d'oxygène). L'incorporation du Mo dans le réseau du dioxyde d'uranium (UO_2 et UO_{2+x}) est favorisée lorsqu'il se trouve dans une lacune d'uranium, et à plus forte raison, quand un interstitiel d'oxygène est à proximité. Nous mettons en évidence dans certaines configurations que le Mo se place au centre d'un site octaédrique formés par 6 atomes d'oxygène, entraînant une réorganisation locale des atomes. Remarquons qu'il s'agit d'une structure locale commune pour le Mo, puisqu'elle existe dans ses oxydes MoO_2 et MoO_3 . Nous avons déterminé par NEB les énergies de migration du Mo par un mécanisme lacunaire direct dans une structure UO_2 associée ou non à un atome d'oxygène interstitiel. Une énergie de migration minimale de 5,94 eV est obtenue dans UO_2 , cette valeur est prohibitive pour observer une migration de Mo dans nos conditions expérimentales. Dans UO_{2+x} , l'énergie de migration est abaissée à 2,21 eV ce qui signifie que le processus de diffusion est plus favorable. Néanmoins, aucune diffusion n'a pu être mise en évidence expérimentalement pour un recuit de 4 h. On peut proposer deux hypothèses pour expliquer ces résultats : (i) la diffusion du Mo ne se fait pas par un mécanisme lacunaire direct ou (ii) la diffusion du Mo est très ralentie par un processus de piégeage menant à la formation d'agrégats, de structures de type oxyde... On peut également envisager que les défauts étendus créés par l'implantation de molybdène piègent ce dernier. Il serait nécessaire de faire des expériences à plus basse fluence pour le vérifier.

Les caractérisations structurales menées par spectroscopie Raman et par DRX montrent que les recuits à 1600 °C induisent une guérison totale des défauts créés par l'implantation du Mo dans le

matériau. Malgré cela, la présence de bandes de défauts subsiste sur les spectres Raman et nous observons l'apparition de nouvelles raies sur les diffractogrammes. Cela est attribuable à la présence de Mo dans le réseau UO_2 et montre que cet élément est bien incorporé dans la structure. Cela est en accord avec les résultats obtenus par DFT.

Dans un second temps, nous avons étudié les effets combinés de la température et de l'irradiation sur la migration du Mo dans le dioxyde d'uranium. Plusieurs régimes d'endommagement ont été étudiés : un régime balistique (Au 6 MeV), un régime électronique (soufre 100 MeV et iode 200 MeV) et un régime mixte balistique-électronique (iode 60 MeV et double irradiation Au 6 MeV-W 36 MeV). Un relâchement de l'ordre de 10 % du molybdène est observé pour les irradiations effectuées par un faisceau d'iode de 200 MeV à 600 et 1000°C. Un relâchement de 20% du Mo est observé pour une irradiation avec un faisceau d'iode de 60 MeV à 1000°C. Les autres conditions d'irradiation n'ont mené à aucune migration du molybdène. Nous avons pu déterminer des coefficients de diffusion apparents limite du Mo dans UO_2 dans les conditions d'irradiation, de l'ordre de $5.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement les coefficients de diffusion de Mo dans UO_{2+x} , les mesures SIMS n'ayant pas pu encore être réalisées.

Grâce au couplage de la diffraction de rayons X et de la spectroscopie Raman, nous avons mis en évidence que le facteur principal à l'origine de la migration est un fort pouvoir d'arrêt électronique S_e . Le modèle de la pointe thermique peut être utilisé pour comprendre les processus mis en jeu. En effet, pour des irradiations en iode de 200 MeV ($S_e = 30 \text{ keV.nm}^{-1}$), l'énergie déposée localement au passage de l'ion dans le matériau entraîne une forte augmentation de la température pouvant induire la création de traces latentes et donc de défauts, en particulier des lacunes d'uranium. Couplée avec une température supérieure à 600°C, l'irradiation favorise la mobilité du molybdène. Dans le cas des irradiations aux ions iode de 60 MeV, le modèle de la pointe thermique prédit que le seuil de création de la trace latente pouvant induire la création de défauts n'est pas atteint. Néanmoins, la contribution, même faible, des dpa créés par ces ions pourrait expliquer la migration du Mo observée à 1000°C.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. A court terme, nous allons effectuer des analyses de microscopie électronique à transmission (MET) sur nos échantillons d' UO_2 et d' UO_{2+x} . Cela nous permettra de mettre en évidence les défauts ponctuels ou étendus créés par l'implantation du Mo et par les traitements d'irradiation. Nous pourrions également mettre en évidence la formation éventuelle d'agrégats de Mo. En parallèle, des expériences d'absorption X seront menées dans les prochaines semaines au seuil K du molybdène. Elles nous permettront de caractériser le mode d'incorporation du Mo dans le dioxyde d'uranium, et notamment son degré d'oxydation et sa structure locale. Des analyses par diffraction de rayons X rasants seront entreprises pour tenter de caractériser d'éventuelles phases cristallines formées par le molybdène.

Ce travail se poursuit dans le cadre de la thèse de Clémentine Panetier sur la migration conjointe du molybdène et du césium dans UO_2 et UO_{2+x} sous l'effet de la température et de l'irradiation. L'étude utilise la même démarche expérimentale que celle mise en place dans ce travail, et sera couplée à une étude théorique basée sur des calculs de dynamique moléculaire qui présentent l'avantage de tenir compte des effets de température.

Liste des Figures

Figure 1.1 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur à eau.....	5
Figure 1.2 : Profil de température au sein d'une pastille de combustible. (Lemaignan, 2004).....	6
Figure 1.3 : Distribution statistique des produits de fission pour une fission par l'uranium 235 par des neutrons thermiques. (Lemaignan, 2004).....	7
Figure 1.4 : Structure du dioxyde d'uranium stœchiométrique et distances interatomiques.....	12
Figure 1.5 : Evolution du paramètre de maille d'UO ₂ en fonction du taux de combustion et de la température de recuit des échantillons. (Nogita & Une, 1993b)	12
Figure 1.6 : Densité d'état électronique du dioxyde d'uranium déterminée par XPS et BIS (Schoenes, 1978), XAS et DFT (Yu <i>et al.</i> , 2011) où l'énergie de Fermi est nulle ($E_F = 0$).	13
Figure 1.7 : Défauts ponctuels du réseau UO ₂	15
Figure 1.8 : En (a), (b) et (c) : Etude par MET de l'apparition d'un réseau de boucles et lignes de dislocation sur des échantillons d'UO ₂ irradiés aux ions or de 4 MeV à température ambiante : (a) non-irradié, (b) et (c) irradiés respectivement à 7×10^{13} et 5×10^{14} Au.cm ⁻² . (Onofri <i>et al.</i> , 2016a). En (d) : Cliché MEB d'inclusions métalliques (P) dans les porosités d'un UO ₂ irradié à fort BU recuit à 1800 K. (Hiernaut <i>et al.</i> , 2008a).	16
Figure 1.9 : Diagramme de phases du système U-O en fonction du ratio O/U et de la température (Higgs, 2006).	23
Figure 1.10 : Structure cristallographique de l'UO _{2+x} . Représentation du cluster de Willis.....	23
Figure 1.11 : Cuboctaèdre composant la maille U ₄ O ₉	24
Figure 1.12 : Diagramme d'Ellingham des espèces présentes dans le combustible.....	26
Figure 1.13 : Résumé des différentes formes allotropiques d'oxydes d'uranium en fonction de la température, à P _{atm} et sous air.	27
Figure 2.1: Illustration des trois processus de migration envisagés par évolution de profils de concentration.	33
Figure 2.2 : Protocole expérimental de l'étude.....	34
Figure 2.3 : Profil d'implantation calculé d'ions ⁹⁵ Mo de 400 keV dans du dioxyde d'uranium pour une fluence de 10 ¹⁶ at.cm ⁻² , simulé à l'aide du logiciel SRIM.....	38
Figure 2.4 : Disposition des pastilles UO ₂ et témoins d'Al sur le porte-échantillon de l'implanteur	38
Figure 2.5 : Spectres RBS de quatre témoins aluminium implantés en ⁹⁵ Mo de 400 keV à une fluence de 1.10 ¹⁶ at.cm ⁻² . A droite : zoom sur le pic du molybdène.	39
Figure 2.6 : Clichés MEB en mode électrons secondaires d'une pastille avant polissage à gauche et après recuit de dégazage à droite, à l'échelle ×1000.	40
Figure 2.7: Clichés MEB en mode électrons secondaires de deux pastilles du lot A après recuit de guérison des défauts de polissage et implantation en molybdène de 400 keV à une fluence de a) 10 ¹⁵ at.cm ⁻² , grossissement ×600 ; b) 10 ¹⁵ at.cm ⁻² , grossissement ×5000.	41
Figure 2.8 : Statistique sur la taille des grains des lots A et G obtenue à partir de clichés MEB.	41
Figure 2.9 : a) Schéma de principe de la cellule d'irradiation. b) porte-échantillon sur lequel sont placées une pastille d'UO ₂ (à droite) et l'alumine servant aux réglages du faisceau (à gauche).	43
Figure 2.10 : Porte-échantillon utilisé à JANNuS Saclay avec deux échantillons d'UO ₂ montés.	44

Figure 2.11 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour les irradiations avec des ions or de 6 MeV et soufre de 100 MeV. Les dpa induits par l'irradiation sont également indiqués. La zone grisée traduit l'emplacement du Mo implanté.	45
Figure 2.12 : Représentation schématique d'un analyseur SIMS.	47
Figure 2.13: Cartographie SIMS d'une pastille d'UO ₂ telle qu'implantée (fluence de 10 ¹⁶ Mo.cm ⁻²). Suivi des signaux de la matrice ²⁵⁴ UO ⁺ et du molybdène ⁹⁵ Mo ⁺	49
Figure 2.14: Interférogramme des cratères SIMS d'un échantillon d'UO ₂ ayant été analysé par SIMS avec et sans porte-échantillon rotatif.....	50
Figure 2.15 : En haut : Mesure interférométrique d'un cratère SIMS dans une pastille d'UO ₂ . En bas : profil en profondeur du cratère	52
Figure 2.16: Profils SIMS de pastilles d'UO ₂ telles qu'implantées en ⁹⁵ Mo (E = 400 keV, fluence 10 ¹⁶ at.cm ⁻²) ; à gauche avec porte-échantillon rotatif et à droite avec porte-échantillon fixe. Le profil SRIM (croix) est superposé aux profils SIMS.	54
Figure 2.17 : Transitions électroniques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 est la fréquence du laser et ν_{vib} celle de vibration des atomes.....	56
Figure 2.18 : Spectres Raman d'un échantillon d'UO ₂ vierge et d'un échantillon implanté à une fluence de 10 ¹⁵ Mo.cm ⁻²	57
Figure 2.19 : Raies de diffraction indexées d'un échantillon d'UO ₂ vierge comparées à celles, en rouge, issues d'une fiche JCPDS (travaux de Grønvold, 1948).	59
Figure 2.20 : Obtention des supercellules de calcul par duplication de la cellule élémentaire de 12 atomes.....	61
Figure 2.21 : Energie du système en fonction du paramètre de maille ajustée sur l'équation de Birch-Murnaghan pour une supercellule de 144 atomes.	63
Figure 2.22 : Densité d'état électronique du dioxyde d'uranium calculée pour une supercellule de 144 atomes.	64
Figure 2.23 : Energie de formation des lacunes et interstitiels d'uranium et d'oxygène dans des supercellules de 96 et 144 atomes.	67
Figure 2.24 : Configuration des trois défauts de Schottky.....	68
Figure 2.25 : Diagramme Kröger-Vink des lacunes, interstitiels et paires de Frenkel liées uranium et oxygène.....	69
Figure 3.1: Schémas des deux protocoles de recuit ATG utilisés pour l'obtention d'UO _{2+x}	73
Figure 3.2: Schéma du montage d'oxydation sous vapeur d'eau mis en place au laboratoire.	74
Figure 3.3 : Diffractogrammes d'un échantillon d'UO ₂ vierge et de deux échantillons d'UO ₂ oxydés sous gaz avec les protocoles 1 et 2. Encart : zoom sur la raie (111).....	75
Figure 3.4 : Evolution des paramètres de maille UO ₂ en fonction du ratio O/U compris entre 2,1 et 2,25 (Spino & Peerani, 2008)	77
Figure 3.5 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS des échantillons oxydés selon les protocoles 1 et 2, comparés à un échantillon d'UO ₂ stœchiométrique.....	77
Figure 3.6 : Evolution des transformées de Fourier d'échantillons UO _{2+x} en fonction de x (Conradson <i>et al.</i> , 2004).	78
Figure 3.7 : Spectres Raman d'UO ₂ et d'U ₄ O ₉ . (Desgranges <i>et al.</i> , 2012).....	79
Figure 3.8 : Spectres Raman collectés sur différentes zones des échantillons oxydés sous gaz selon les protocoles 1 et 2. La zone d'analyse est indiquée par des flèches sur le cliché microscope de l'échantillon.....	80

Figure 3.9 : Evolution de la position de la bande T_{2g} d'échantillon UO_{2+x} en fonction de la déviation à la stoechiométrie x (Elorrieta <i>et al.</i> , 2016).....	81
Figure 3.10 : Evolution de la prise de masse d'échantillons ($\Delta m/m$) en fonction du temps de recuit et de l'utilisation ou non d'une trempe thermique pour une température de 950°C.....	82
Figure 3.11 : Diffractogrammes centrés sur la raie (111) de l' UO_2 de deux échantillons recuits à 950°C pendant 15 h selon les protocoles A (sans trempe) et B (avec trempe) d'oxydation.	83
Figure 3.12 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS d'échantillons oxydés selon les protocoles A et B, comparés à un échantillon d' UO_2 stoechiométrique.....	84
Figure 3.13 : Profil de concentration de l'oxygène 18 dans un échantillon de dioxyde d'uranium oxydé 15h à 950 °C.	85
Figure 3.14 : Cartographies SIMS d'un échantillon oxydé à l'oxygène 18 (35%). Signal de la matrice (^{238}U), de l'oxygène 18 et de l'espèce $^{238}U^{18}O$	86
Figure 3.15 : Spectres Raman d'un échantillon oxydé 15h à 950 °C et en encarts ajustements des spectres moyen et joints de grains.....	87
Figure 3.16 : Cartographies Raman d'un échantillon oxydés 15 h à 950 °C.	88
Figure 3.17 : Spectres Raman d'un échantillon oxydé sous vapeur d'eau enrichie à hauteur de 35 % en oxygène 18.	88
Figure 3.18 : Spectres Raman centrés sur la bande T_{2g} de quatre échantillons d' UO_2 contenant 0, 20 et 35 % d'oxygène 18.....	89
Figure 3.19 : Décalage en position de raies Raman UO_2 en fonction de la teneur en oxygène 18 des échantillons analysés.	90
Figure 3.20 : Profils de concentration du Mo implanté dans UO_2 à 10^{15} at.cm ⁻² (a) et 10^{16} at.cm ⁻² (b) après recuit à 1600 °C sous Varigon 5.	92
Figure 3.21 : Profils de concentration du Mo implanté dans UO_{2+x} à 10^{15} at.cm ⁻² après recuits à 1600°C sous Ar.	92
Figure 3.22 : Diffractogrammes d'échantillons UO_2 et UO_{2+x} tels qu'implantés en molybdène autour de la raie (111).....	95
Figure 3.23 : Spectres Raman de deux échantillons tels qu'implantés 10^{15} Mo.cm ⁻² . En haut : UO_2 . En bas : UO_{2+x}	96
Figure 3.24 : Ajustement des spectres moyen et joints de grains d'un échantillon UO_{2+x} tel qu'implanté 10^{15} Mo.cm ⁻²	96
Figure 3.25 : Spectres Raman d'échantillons d' UO_2 implantés en Mo à une fluence de 10^{15} at.cm ⁻² puis recuits à 1600 °C sous atmosphère réductrice pendant 4 ou 20h, d'un échantillon tel qu'implanté à la même fluence et d'un échantillon vierge.....	97
Figure 3.26 : Evolution des ratios d'intensité des bandes de défauts U_2 et U_3 par rapport à l'intensité de la bande T_{2g}	98
Figure 3.27 : Spectres Raman d'échantillons d' UO_{2+x} initialement implantés à 10^{15} Mo.cm ⁻² et recuits.....	98
Figure 3.28 : Diffractogrammes centrés sur la raie (111) d'échantillons d' UO_{2+x} recuit à 1600°C sous argon pendant 20h, vierge et tel qu'implanté à 10^{15} Mo.cm ⁻¹	100
Figure 3.29 : Zoom sur les nouvelles raies de diffraction observées sur les échantillons recuits d' UO_2 et UO_{2+x} implantés en Mo et recuits 20 h sous Varigon 5 ou argon.....	101
Figure 3.30 : Configurations testées pour l'étude de l'incorporation du molybdène dans une structure UO_2 , avant relaxation. Les atomes d'oxygène sont représentés en marron, les atomes d'uranium en bleu et le molybdène en orange.	102

Figure 3.31 : Configurations I_{Mo} et MoV_U	104
Figure 3.32 : Configuration $I_{Mo_V_U+I_U}$	105
Figure 3.33 : Configuration $I_{Mo_V_O-I_O}$ après relaxation (a) et configuration type des oxydes de molybdène MoO_2 et MoO_3	106
Figure 3.34 : Configuration PF_O avec un atome de molybdène à proximité (a) ou situé dans la lacune V_O avec un interstitiel d'oxygène éloigné (b) ou proche (c).....	107
Figure 3.35 : Diagramme de Kröger-Vink pour les supercellules UO_{2+x}	108
Figure 3.36 : Configurations testées pour l'étude de l'incorporation de molybdène dans une structure UO_{2+x}	109
Figure 3.37 : a) Configuration MoV_U+I_O . b) Configuration MoV_U+2I_O	110
Figure 3.38 : Mécanismes de migration d'un atome de molybdène par processus lacunaire en présence ou non d'un interstitiel d'oxygène (respectivement b) et a).....	111
Figure 3.39 : Diagramme d'Ellingham Mo-O en fonction de la sur-stœchiométrie du dioxyde d'uranium et de la température (Barrachin, 2015).....	114
Figure 4.1 : Frise résumant les différentes conditions d'irradiation en fonction de la vitesse (v) des ions et du pouvoir d'arrêt électronique (S_e).....	117
Figure 4.2 : Frises indiquant les dpa induits par chacune de nos irradiations et pouvoirs d'arrêt électronique du dioxyde d'uranium. En gris : échantillons d' UO_{2+x} . En rouge : implantations en molybdène.....	118
Figure 4.3 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires en fonction de la profondeur pour chacune de nos conditions d'irradiation. La profondeur maximale sondée par les techniques DRX et Raman est également indiquée.....	118
Figure 4.4 : Profils de concentration du Mo pour des irradiations avec des ions iode de 200 MeV à 600 et 1000 °C et une fluence de $10^{15} Mo.cm^{-2}$	119
Figure 4.5 : Cartographies SIMS des échantillons irradiés avec des iodures de 60 MeV, en haut, et de 200 MeV, en bas, à 1000 °C. A gauche signal Mo^+ , à droite signal UO^+	120
Figure 4.6 : Profils de concentration du Mo implanté à $10^{16} Mo.cm^{-2}$ et soumis à des irradiations avec des ions soufre de 100 MeV à RT et 600 °C.....	121
Figure 4.7 : Evolution des profils du Mo obtenus après irradiation en régime balistique à 800 °C d'un échantillon initialement implanté à $10^{15} Mo.cm^{-2}$ a) traitement RSF « classique ». b) Aucun traitement RSF pour le profil « irradié ».....	122
Figure 4.8 : Profils de molybdène implanté et d'or introduit par l'irradiation dans UO_2 . La profondeur abrasée lors des analyses SIMS allait de 900 à 1300 nm selon les cratères.....	122
Figure 4.9 : Profils du Mo pour des irradiations en régime mixte, avec des iodures de 60 MeV à 600 et 1000 °C, a) pour une fluence de $10^{15} Mo.cm^{-2}$ et b) de $10^{16} Mo.cm^{-2}$	123
Figure 4.10 : Profils du Mo pour les irradiations double faisceau (Au 6 MeV +W 36 MeV) à 800 °C.....	124
Figure 4.11 : Clichés de microscopie optique des échantillons irradiés avec des ions iode de 60 et 200 MeV à 1000 °C.....	126
Figure 4.12 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de la surface de l'échantillon irradié avec des ions soufre de 100 MeV à 600 °C. A gauche grossissement x50, à droite x1000.....	126
Figure 4.13 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de la surface de l'échantillon irradié avec des iodures 200 MeV à 1000 °C. A gauche grossissement x600 et x2500 à droite.....	127
Figure 4.14 : Spectres Raman des échantillons implantés en Mo et irradiés en régime électronique (en haut) ou balistique et mixte (en bas). En pointillés sont représentés les irradiations/implantation	

induisant majoritairement des dégâts balistiques. A droite des graphes sont présentés les ajustements de certains spectres.	128
Figure 4.15 : Schéma de coupe des échantillons	129
Figure 4.16 : Spectres Raman en fonction de la profondeur de l'échantillon sondé après une irradiation par des iodures de 200 MeV a) à 600 °C, b) à 1000 °C.	130
Figure 4.17 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire (haut), du ratio des intensités des bandes U_2 et T_{2g} (milieu) et de la largeur de la bande T_{2g} (bas) en fonction de la profondeur irradiée par des ions iode de 60 MeV (a) ou 200 MeV (b). Les deux températures de recuit (600 et 1000 °C) sont comparées.	131
Figure 4.18 : Evolution de l'aire du massif de défauts ($U_1+U_2+U_3$) observés dans les échantillons d' UO_2 irradiés en fonction du nombre de dpa créés ou du pouvoir d'arrêt électronique S_e	133
Figure 4.19 : Diffractogrammes des échantillons d' UO_2 irradiés, zoom sur la raie (111).	135
Figure 4.20 : Zoom sur les nouvelles raies de diffraction de l'échantillon irradié avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C et initialement implanté à 10^{15} Mo.cm ⁻²	136
Figure 4.21 : Evolution de la largeur à mi-hauteur moyenne des raies de diffraction en fonction du nombre de dpa créés dans UO_2 ou en fonction du pouvoir d'arrêt électronique S_e	137
Figure 4.22 : Cartographies Raman d'un échantillon d' UO_{2+x} irradié par des ions iode de 200 MeV à 1000 °C. Suivi des intensités des bandes T_{2g} , U_2 , U_3 et U^* et de la largeur de la bande T_{2g}	139
Figure 4.23 : Spectres Raman des échantillons d' UO_{2+x} irradiés avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C, 200 MeV à 500 et 1000 °C et d'un UO_{2+x} recuit sous vide à 1000 °C. Le spectre d'un grain présentant un massif de défaut intense issu de la cartographie des ions iode de 200 MeV à 500 °C est également montré.	140
Figure 4.24 : Evolution du massif de défauts d'échantillons d' UO_{2+x} irradiés en fonction du nombre de dpa créés ou du pouvoir d'arrêt électronique S_e	141
Figure 4.25 : Diffractogrammes centrés sur la raie (111) des échantillons d' UO_2 et d' UO_{2+x} (protocole B) irradiés en régime électronique avec des ions iode de 200 MeV à 600 et 1000 °C, et d'échantillons d' UO_{2+x} oxydés selon les protocoles 1 et B et irradié avec des ions iode de 60 MeV à 1000 °C, comparés aux UO_{2+x} vierges et UO_{2+x} tel qu'implantés 10^{15} Mo.cm ⁻²	142
Figure 4.26 : Evolution de la largeur à mi-hauteur d'échantillons d' UO_{2+x} irradiés (en orange) comparés à des échantillons d' UO_2 (en bleu) en fonction des dpa et du pouvoir d'arrêt électronique.	144
Figure 4.27 : Résultats des calculs iTS pour des ions soufre de 100 MeV à température ambiante (haut) et à 600°C (bas).	146
Figure 4.28: Résultats des calculs iTS pour des ions W de 36 MeV à 800°C.	147
Figure 4.29 : Résultats des calculs iTS pour des ions iode de 60 MeV a) à 600 °C b) à 1000°C. .	147
Figure 4.30 : Résultats des calculs iTS pour des ions iode de 200 MeV a) à 600°C b) à 1000°C.	148

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Proportion des produits de fission classés par familles chimiques, issus de la fission d' ^{235}U pour un taux de combustion de 40 GWj/tU. (Lemaignan, 2004).....	8
Tableau 1.2 : Energies internes de formation (E_f en eV) des défauts ponctuels du réseau UO_2 issues de la littérature, obtenues expérimentalement ou par calculs <i>ab initio</i> sur des supercellules de 96 atomes.....	19
Tableau 2.1 : Protocoles de polissage des pastilles d' UO_2 utilisé par PRIMEVerre	35
Tableau 2.2 : Récapitulatif des irradiations effectuées. La valeur des pouvoirs d'arrêt S_n et S_e a été prise dans la zone d'implantation du molybdène.....	46
Tableau 2.3: Conditions expérimentales des analyses SIMS avec échantillon fixe en haut et avec rotation de l'échantillon en bas.	48
Tableau 2.4 : Valeurs de la vitesse d'abrasion et du RSF obtenues lors d'une séance SIMS sur six pastilles de dioxyde d'uranium telles qu'implantées en molybdène.....	53
Tableau 2.5 : Récapitulatif des supercellules testées lors de la thèse et des énergies du système UO_2 parfait.	62
Tableau 2.6 : Valeurs du paramètre de maille, module de compressibilité et largeur du gap du système UO_2 issues de la littérature ou de cette étude et réalisées dans l'approximation GGA+U.	64
Tableau 2.7 : Energie de formation des paires de Frenkel et défauts de Schottky isolés ou liés dans des supercellules de 96 atomes.....	67
Tableau 3.1 : Résultats des ajustements DRX pour les échantillons oxydés sous gaz.....	76
Tableau 3.2 : Résultats des ajustements des spectres d'échantillons oxydés et d' UO_2 . Les résidus des fits sont inférieurs à 5%. N est le nombre d'atomes voisins, R la distance interatomique et σ^2 le facteur de Debye-Waller. * paramètre fixé lors de l'ajustement.	79
Tableau 3.3 : Coefficients de diffusion thermique maximaux et vitesses de transport du molybdène pour des recuits à 1600 °C d'échantillons d' UO_2 et d' UO_{2+x}	94
Tableau 3.4 : Intensités, dans les grains et aux joints de grains, des bandes de défauts U_3 et U^* normalisées sur l'intensité de la bande T_{2g} pour les échantillons UO_{2+x} recuits.	99
Tableau 3.5 : Résultats des ajustements DRX pour les échantillons UO_2 et UO_{2+x} recuits comparés aux résultats des échantillons vierges et tels qu'implantés $10^{15} \text{ Mo.cm}^{-2}$	100
Tableau 3.6 : Energie d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène en interstitiel et dans une lacune d'uranium. Paramètre de maille et magnétisme total à l'issu de la relaxation.	103
Tableau 3.7 : Energie d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène dans les différentes configurations UO_2 . Paramètre de maille et magnétisme total à l'issu de la relaxation.....	104
Tableau 3.8 : Défauts oxygène testés pour l'étude de structures UO_{2+x}	108
Tableau 3.9 : Energie d'incorporation et de solution d'un atome de molybdène dans les différentes configurations UO_{2+x} . Paramètre de maille et magnétisme total à l'issu de la relaxation.....	109
Tableau 3.10 : Energie de migration d'un atome de molybdène ou d'uranium en présence ou non d'un interstitiel d'oxygène par mécanisme lacunaire.	111
Tableau 4.1 : Coefficients de diffusion apparents et facteurs de relâchement du molybdène associés aux irradiations d'échantillons d' UO_2 par des ions iodes de 200 MeV à 600 et 1000°C.	120

Tableau 4.2 : Coefficient de diffusion apparent du Mo à 10^{15} at. cm^{-2} et facteur de relâchement du molybdène associés aux irradiations d'échantillons d' UO_2 par des ions iodes de 60 MeV à 1000 °C.....	124
Tableau 4.3 : Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur obtenus par ajustement des diffractogrammes d'échantillons irradiés, comparaison avec un UO_2 vierge et TQI.....	136
Tableau 4.4 : Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur obtenus par l'ajustement des diffractogrammes des échantillons d' UO_{2+x} irradiés.....	143

Bibliographie

ABREFAH, J., AGUIAR BRAID, A. D., WANG, W., KHALIL, Y. & OLANDER, D. ., (1994), High temperature oxidation of UO_2 in steam-hydrogen mixtures, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 208, n°1-2, p. 98-110.

ADACHI, T., MUROMURA, T., TAKEISHI, H. & YAMAMOTO, T., (1988), Metallic phases precipitated in UO_2 fuel. II. Insoluble residue in simulated fuel., *Journal of Nuclear Materials*, vol. 160, n°1, p. 81-87.

ALLEN, G. C. & HOLMES, N. R., (1995), A mechanism for the UO_2 to $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ phase transformation, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 223, n°3, p. 231-237.

ALLEN, G. C. & TEMPEST, P. A., (1983), The accommodation of oxygen clusters in hyperstoichiometric uranium dioxide and its effects on crystal structure, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n°12, p. 2673.

ALLEN, G. C., TEMPEST, P. A. & TYLER, J. W., (1982), Coordination model for the defect structure of hyperstoichiometric UO_{2+x} and U_4O_9 , *Nature*, vol. 295, n°5844, p. 48-49.

AMADON, B., JOLLET, F. & TORRENT, M., (2008), γ and β cerium: LDA + U calculations of ground-state parameters, *Physical Review B*, vol. 77, n°15, p. 155104.

ANISIMOV, V. I., ZAAANEN, J. & ANDERSEN, O. K., (1991), Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I , *Physical Review B*, vol. 44, n°3, p. 943-954.

BAER, Y. & SCHOENES, J., (1980), Electronic structure and Coulomb correlation energy in UO_2 single crystal, *Solid State Communications*, vol. 33, n°8, p. 885-888.

BARBU, A. & MASSOUD, J.-P., (2008), Comportement des matériaux dans le cœur des REP, *Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire*, vol. 33, n°0, p. 1-16.

BARRACHIN, M., (2015), Communication privée.

BEAUVY, M., BERTHOUD, G., DEFRANCESCHI, M., DUCROS, G., GUERIN, Y., LIMOGE, Y. & MADIC, C., (2008), *Les combustibles nucléaires*, E-Den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA Saclay; Groupe Moniteur, 147 p.

BECK, L., SERRUYS, Y., MIRO, S., TROCELLIER, P., BORDAS, E., LEPRÉTRE, F., ... BACHILLER-PEREA, D., (2015), Ion irradiation and radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility, *Journal of Materials Research*, vol. 30, n°9, p. 1183-1194.

BELLE, J., (1969), Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide (a review), *Journal of Nuclear Materials*, vol. 30, n°1-2, p. 3-15.

BLÖCHL, P. E., (1994), Projector augmented-wave method., *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 50, n°24, p. 17953-17979.

BOOTH, A. H., (1957), *A method of calculating fission gas diffusion from UO_2 fuel and its application to the X-2-f loop test*, AECL, CRDC-721, AECL, CRDC-721.

BRILLANT, G., GUPTA, F. & PASTUREL, A., (2009), Investigation of molybdenum and caesium behaviour in uranium by ab initio calculations., *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n°28, p. 285602.

CENERINO, G., (2008), *Accidents graves des réacteurs à eau de production d'électricité*, Rapport IRSN-2008/98-FR.

CHATELARD, P., BELON, S., BOSLAND, L., CARÉNINI, L., COINDREAU, O., COUSIN, F., ... CHAILAN, L., (2016), Main modelling features of the ASTEC V2.1 major version, *Annals of Nuclear Energy*, vol. 93, p. 83-93.

COLLE, J. Y., HIERNAUT, J.-P., PAPAIOANNOU, D., RONCHI, C. & SASAHARA, A., (2006), Fission product release in high-burn-up UO_2 oxidized to U_3O_8 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 348, n°3, p. 229-242.

CONRADSON, S. D., MANARA, D., WASTIN, F., CLARK, D. L., LANDER, G. H., MORALES, L. A., ... RONDINELLA, V. V., (2004), Local Structure and Charge Distribution in the $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ System, *Inorg. Chem.*, vol. 43, n°22, p. 6922-6935.

CONSHOHOCKEN, W., (2001), *Standard Guide for Determining SIMS Relative Sensitivity Factors from Ion*, ASTM, E 1505 - 92.

COX, L. E., ELLIS, W. P., COWAN, R. D., ALLEN, J. W., OH, S. J., LINDAU, I., ... ARKO, A. J., (1987), Valence-band photoemission in $\text{UO}_2(111)$ near the 5d resonant photon energy, *Physical Review B*, vol. 35, n°11, p. 5761-5765.

CROCOMBETTE, J.-P., (2012), Influence of charge states on energies of point defects and clusters in uranium dioxide, *Physical Review B*, vol. 85, n°14, p. 144101.

DELAFOY, C., (2010), *Comportement Xe dans UO_2 - Caractérisation des échantillons en support FS1-0000624*.

DESGARDIN, P., BARTHE, M. F., BELHABIB, T., CARLOT, G., COLLE, J.-Y., GARRIDO, F., ... WISS, T., (2012), *Irradiation induced diffusion of He and I in UO_2 : complementary studies*, Rapport CEA - F-BRIDGE - D-115.

DESGRANGES, L., BALDINOZZI, G., ROUSSEAU, G., NIÉPCE, J.-C. & CALVARIN, G., (2009), Neutron diffraction study of the in situ oxidation of UO_2 , *Inorganic chemistry*, vol. 48, n°16, p. 7585-92.

DESGRANGES, L., BALDINOZZI, G., SIMON, P., GUIMBRETIERE, G. & CANIZARES, A., (2012), Raman spectrum of U_4O_9 : A new interpretation of damage lines in UO_2 , *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, n°3, p. 455-458.

DESGRANGES, L., GUIMBRETIERE, G., SIMON, P., DUVAL, F., CANIZARES, A., OMNEE, R., ... CARABALLO, R., (2014), Annealing of the defects observed by Raman spectroscopy in UO_2 irradiated by 25 MeV He^{2+} ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 327, n°1, p. 74-77.

DESGRANGES, L. & PASQUET, B., (2004), Measurement of xenon in uranium dioxide (UO_2) with SIMS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 215, n°3-4, p. 545-551.

DORADO, B., (2010), *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique: influence des fortes corrélations*, Université Aix-Marseille 2.

ELORRIETA, J. M., BONALES, L. J., RODRÍGUEZ-VILLAGRA, N., BAONZA, V. G. & COBOS, J., (2016), A detailed Raman and X-ray study of UO_{2+x} oxides and related structure transitions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n°40, p. 28209-28216.

FRAZER, B. C., SHIRANE, G., COX, D. E. & OLSEN, C. E., (1965), Neutron-diffraction study of antiferromagnetism in UO_2 , *Physical Review*, vol. 140, n°4A, p. 1448-1452.

FREYSS, M., PETIT, T. & CROCOMBETTE, J.-P., (2005), Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 347, n°1-2, p. 44-51.

GARCIA, P., CARLOT, G., FRACZKIEWICZ, M., PASQUET, B., SIMÉONE, D. & BALDINOZZI, G., (2011), *Experiments on the thermal diffusion of oxygen in UO_2* , CEA - F-BRIDGE - D112.

GENG, H. Y., CHEN, Y., KANETA, Y., IWASAWA, M., OHNUMA, T. & KINOSHITA, M., (2008), Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, n°10, p. 1-20.

GENG, H. Y., CHEN, Y., KANETA, Y., KINOSHITA, M. & WU, Q., (2010), Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations, *Physical Review B*, vol. 82, n°9, p. 94106.

GERDANIAN, P., (1964), *Contribution à l'étude thermodynamique des oxydes non stœchiométriques UO_{2+x} et FeO_{1+x}* , Université de Paris, centre d'Orsay.

GOEL, P., CHOUDHURY, N. & CHAPLOT, S. L., (2008), Atomistic modeling of the vibrational and

thermodynamic properties of uranium dioxide, UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, n°3, p. 438-443.

GRØNVOLD, F., (1955), High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO_2 - U_3O_8 region, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, n°6, p. 357-370.

GUIMBRETIERE, G., DESGRANGES, L., CANIZARÈS, A., CARLOT, G., CARABALLO, R., JÉGOU, C., ... SIMON, P., (2012), Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He^{2+} irradiated UO_2 , *Applied Physics Letters*, vol. 100, n°25, p. 251914.

GUIMBRETIERE, G., DESGRANGES, L., JÉGOU, C., CANIZARES, A., SIMON, P., CARABALLO, R., ... OMNEE, R., (2014), Characterization of nuclear materials in extreme conditions: Raman spectroscopy approach, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 61, n°4, p. 2045-2051.

GUPTA, F., (2008), *Etude du comportement du produit de fission césium dans le dioxyde d'uranium par méthode ab initio*, Université Paris XI Orsay.

HA, Y.-K., KIM, J.-G., PARK, Y.-S., PARK, S.-D. & SONG, K.-S., (2011), Behaviors of Molybdenum in UO_2 Fuel Matrix, *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 43, n°3, p. 309-316.

HE, H., QIN, Z. & SHOESMITH, D. W., (2010), Characterizing the relationship between hyperstoichiometry, defect structure and local corrosion kinetics of uranium dioxide, *Electrochimica Acta*, vol. 56, n°1, p. 53-60.

HENKELMAN, G., UBERUAGA, B. P. & JÓNSSON, H., (2000), Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, n°22, p. 9901-9904.

HIERNAUT, J.-P., WISS, T., COLLE, J.-Y., THIELE, H., WALKER, C. T., GOLL, W. & KONINGS, R. J. M., (2008a), Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, n°2, p. 313-324.

HIERNAUT, J.-P., WISS, T., PAPAIOANNOU, D., KONINGS, R. J. M. & RONDINELLA, V. V., (2008b), Volatile fission product behaviour during thermal annealing of irradiated UO_2 fuel oxidised up to U_3O_8 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 372, n°2-3, p. 215-225.

HIGGS, J. D., (2006), *Modelling oxidation behaviour in operating defective nuclear reactor fuel elements*, Faculty of the Royal Military College of Canada.

HIGGS, J. D., THOMPSON, W. T., LEWIS, B. J. & VOGEL, S. C., (2007), Kinetics of precipitation of U_4O_9 from hyperstoichiometric UO_{2+x} , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 366, n°3, p. 297-305.

HOCKING, W. H., VERRALL, R. A. & BUSHBY, S. J., (1999), *A new technique to measure fission-product diffusion coefficients in UO_2 fuel*, IAEA-TECDOC--1122.

HOHENBERG, P. & KOHN, W., (1964), Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, vol. 136, n°3B, p. B864-B871.

IDIRI, M., LE BIHAN, T., HEATHMAN, S. & REBIZANT, J., (2004), Behavior of actinide dioxides under pressure: UO_2 and ThO_2 , *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 70, n°1, p. 1-8.

IGLESIAS, F. C., LEWIS, B. J., REID, P. J. & ELDER, P., (1999), Fission product release mechanisms during reactor accident conditions, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 270, n°1-2, p. 21-38.

IMOTO, S., (1986), Chemical state of fission products in irradiated UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 140, n°1, p. 19-27.

IRSN & CEA, (2006), *R & D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée : Bilan et perspectives*, Rapport IRSN-2006/73 & CEA-2006/474.

IWASAWA, M., CHEN, Y., KANETA, Y., OHNUMA, T., GENG, H.-Y. & KINOSHITA, M., (2006), First-Principles calculation of point defects in uranium dioxide, *Materials Transactions*, vol. 47, n°11, p. 2651-2657.

JACQUEMAIN, D., BENTAÏB, A., BONNEVILLE, H., CENERINO, G., CLEMENT, B., CORENWINDER, F., ... VAN DORSSELAERE, J.-P., (2013), *Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaires de puissance*.

État des connaissances., Collection Sciences et Techniques, EDP Sciences, 464 p.

JÉGOU, C., CARABALLO, R., PEUGET, S., ROUDIL, D., DESGRANGES, L. & MAGNIN, M., (2010), Raman spectroscopy characterization of actinide oxides ($U_{1-y}Pu_y$)O₂: Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 405, n°3, p. 235-243.

JÉGOU, C., GENNISSON, M., PEUGET, S., DESGRANGES, L., GUIMBRETIERE, G., MAGNIN, M., ... SIMON, P., (2015), Raman micro-spectroscopy of UOX and MOX spent nuclear fuel characterization and oxidation resistance of the high burn-up structure, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 458, p. 343-349.

JOMARD, G., AMADON, B., BOTTIN, F. & TORRENT, M., (2008), Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles, *Physical Review B*, vol. 78, n°7, p. 75125.

KANG, K. H., NA, S. H., SONG, K. C., LEE, S. H. & KIM, S. W., (2007), Oxidation behavior of the simulated fuel with dissolved fission products in air at 573-873 K, *Thermochimica Acta*, vol. 455, p. 129-133.

KASPERSKI, A., GUÉRAIN, M., MERMOUX, M. & JOMARD, F., (2017), High-Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Air Studied with Labeled Oxygen and Raman Imaging, *Oxidation of Metals*, vol. 87, n°3-4, p. 501-513.

KILLEEN, J. C., (1980), The effect of niobium oxide additions on the electrical conductivity of UO₂, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 88, n°2-3, p. 185-192.

KIM, K. C. & OLANDER, D. R., (1981), Oxygen diffusion in UO_{2-x}, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 102, p. 192-199.

KLEYKAMP, H., (1979), The chemical state of LWR high-power rods under irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 84, n°1-2, p. 109-117.

KLEYKAMP, H., (1985), The chemical state of the fission products in oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 131, p. 221-246.

KLEYKAMP, H., PASCHOAL, J. O., PEJSA, R. & THÜMLER, F., (1985), Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO₂-ZrO₂-MoO₂ Systems, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 130, n°1 1985, p. 426-433.

KOHN, W. & SHAM, L. J., (1965), Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, vol. 140, n°4A, p. A1133-A1138.

KOTANI, A. & OGASAWARA, H., (1993), Theory of core-level spectroscopy in actinide systems, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 186-188, p. 16-20.

KRESSE, G. & FURTHMÜLLER, J., (1996), Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set., *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 54, n°16, p. 11169-11186.

KRESSE, G. & HAFNER, J., (1994), Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium., *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 49, n°20, p. 14251-14269.

KRESSE, G. & JOUBERT, D., (1999), From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, vol. 59, n°3, p. 1758-1775.

KUDO, T., FUKETA, T. & HIDAKA, A., (2005), VEGA: An experimental study of radionuclides release from fuel under severe accident conditions, *2005 International Meeting on Water Reactor Fuel Performance, Kyoto, Japan, October 2-6, 2005*, p. 883-889.

LABRIM, H., BARTHE, M. F., DESGARDIN, P., SAUVAGE, T., CORBEL, C., BLONDIAUX, G. & PIRON, J. P., (2007), Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1 MeV helium implanted sintered UO₂, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 261, n°1-2 SPEC. ISS., p. 883-887.

LEMAIGNAN, (2004), *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences.

LESUEUR, D. & DUNLOP, A., (1993), Damage creation via electronic excitations in metallic targets

part II: A theoretical model, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 126, n°1, p. 163-172.

LINDEMER, T. B. & BESMANN, T. M., (1985), Chemical thermodynamic representation of $\langle \text{UO}_{2+x} \rangle$, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 130, p. 473-488.

LORENZ, R. A. & OSBORNE, M. F., (1995), *A summary of ORNL fission product release tests with recommended release rates and diffusion coefficients*, NUREG/CR-6261; ORNL/TM-12801.

LV, J., LI, G., GUO, S. & SHI, Y., (2015), Raman scattering from phonons and electronic excitations in UO_2 with different oxygen isotopes, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, n°3, p. 345-349.

MAGNUSON, M., BUTORIN, S. M., WERME, L., NORDGREN, J., IVANOV, K. E., GUO, J. H. & SHUH, D. K., (2006), Uranium oxides investigated by X-ray absorption and emission spectroscopies, *Applied Surface Science*, vol. 252, n°15, p. 5615-5618.

MANARA, D. & RENKER, B., (2003), Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 321, n°2-3, p. 233-237.

MANSOURI, M. & OLANDER, D., (1998), Fission product release from trace irradiated UO_{2+x} , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, n°1, p. 22-33.

MARCHAND, B., (2012), *Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO_2 : étude profilométrique et microstructurale*, Université Claude Bernard Lyon 1.

MARCHAND, B., MONCOFFRE, N., PIPON, Y., BERERD, N., GARNIER, C., RAIMBAULT, L., ... PEAUCELLE, C., (2013), Xenon migration in UO_2 under irradiation studied by SIMS profilometry, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, n°1-3, p. 562-567.

MARIN, J. F. & CONTAMIN, P., (1969), Uranium and oxygen self-diffusion in UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 30, n°1-2, p. 16-25.

MASLOVA, O. A., GUIMBRETIÈRE, G., AMMAR, M. R., DESGRANGES, L., JÉGOU, C., CANIZARÈS, A. & SIMON, P., (2017), Raman imaging and principal component analysis-based data processing on uranium oxide ceramics, *Materials Characterization*, vol. 129, n°May, p. 260-269.

MATZKE, H., (1969), On uranium self-diffusion in UO_2 and UO_{2+x} , *Journal of Nuclear Materials*.

MATZKE, H., (1987), Atomic transport properties in UO_2 and mixed oxides (U, Pu) O_2 , *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 83, n°7, p. 1121.

MATZKE, H., (1995), Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO_2 fuel, *Journal of Nuclear Materials*.

MATZKE, H., LUCUTA, P. G. & WISS, T., (2000), Swift heavy ion and fission damage effects in UO_2 , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166, p. 920-926.

MATZKE, H. & TUROS, A., (1983), Surface damage in UO_2 due to mechanical polishing and ion bombardment, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 113, n°2-3, p. 249-252.

MATZKE, H. & TUROS, A., (1992), Ion implantation studies of UO_2 and UN, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 188, p. 285-292.

MAYER, M., (1997), *SIMNRA User's Guide*, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany.

MAYER, M., (2008), RESOLNRA: A new program for optimizing the achievable depth resolution of ion beam analysis methods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, n°8, p. 1852-1857.

MCEACHERN, R. J. & TAYLOR, P., (1998), A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, n°2-3, p. 87-121.

MC FARLANE, J., LEBLANC, J. C. & OWEN, D. G., (1996), High-Temperature Chemistry of Molybdenum, Cesium, Iodine, and UO_{2+x} , vol. AECL-11708, .

MEREDIG, B., THOMPSON, A., HANSEN, H. A., WOLVERTON, C. & VAN DE WALLE, A., (2010), Method for locating low-energy solutions within DFT+U, *Physical Review B*, vol. 82, n°19, p. 195128.

MURCH, G. E. & CATLOW, C. R. A., (1987), Oxygen diffusion in UO_2 , ThO_2 and PuO_2 . A review, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 83, n°7, p. 1157.

MUROMURA, T., ADACHI, T., TAKEISHI, H., YOSHIDA, Z., YAMAMOTO, T. & UENO, K., (1988), Metallic phases precipitated in UO_2 fuel. I. Phases in simulated fuel., *Journal of Nuclear Materials*, vol. 151, n°3, p. 327-333.

MURRAY, A. D. & WILLIS, B. T. M., (1990), A neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 84, n°1, p. 52-57.

NERIKAR, P. V., (2009), *Defect energetics in uranium dioxide by electron structure and atomistic level simulations*, University of Florida.

NICOLL, S., MATZKE, H., GRIMES, R. . & CATLOW, C. R. ., (1997), The behaviour of single atoms of molybdenum in urania, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 240, n°3, p. 185-195.

NOGITA, K. & UNE, K., (1993a), Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO_2 fuels, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, n°9, p. 900-910.

NOGITA, K. & UNE, K., (1993b), Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO_2 fuels, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, n°9, p. 900-910.

ONOFRI, C., SABATHIER, C., BAUMIER, C., BACHELET, C., PALANCHER, H. & LEGROS, M., (2016a), Evolution of extended defects in polycrystalline Au-irradiated UO_2 using in situ TEM: Temperature and fluence effects, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 482, p. 105-113.

ONOFRI, C., SABATHIER, C., PALANCHER, H., CARLOT, G., MIRO, S., SERRUYS, Y., ... LEGROS, M., (2016b), Evolution of extended defects in polycrystalline UO_2 under heavy ion irradiation: Combined TEM, XRD and Raman study, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 374, p. 51-57.

PERDEW, J. P., BURKE, K. & ERNZERHOF, M., (1996), Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, vol. 77, n°18, p. 3865-3868.

PETIAU, J., CALAS, G., PETITMAIRE, D., BIANCONI, A., BENFATTO, M. & MARCELLI, A., (1986), Delocalized versus localized unoccupied $5f$ states and the uranium site structure in uranium oxides and glasses probed by x-ray-absorption near-edge structure, *Physical Review B*, vol. 34, n°10, p. 7350-7361.

PIZZI, E., (2014), *Influence of oxygen partial pressure on defect concentrations and on oxygen diffusion in UO_{2+x}* , Ecole Centrale Paris.

PONTILLON, Y. & DUCROS, G., (2010a), Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions. The VERCORS experimental programme—Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products, *Nuclear Engineering and Design*.

PONTILLON, Y. & DUCROS, G., (2010b), Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions. The VERCORS experimental programme—Part 3: Release of low-volatile fission products and actinides, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, n°7, p. 1867-1881.

PONTILLON, Y., DUCROS, G. & MALGOUYRES, P. P., (2010), Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions VERCORS experimental programme—Part 1: General description of the programme, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, n°7, p. 1843-1852.

PORTIER, S., BRÉMIER, S., HASNAOUI, R., BILDSTEIN, O. & WALKER, C. T., (2008), Investigation of the relative sensitivity factor for the quantification of ion microprobe results for Nd isotopes in simulated nuclear fuel, *Microchimica Acta*, vol. 161, n°3-4, p. 479-483.

PRUSSIN, S. G. & OLANDER, D. R., (1995), *Migration of fission products in UO_2* , DOE/ER/13033-T1.

PRUSSIN, S. G. S., OLANDER, D. R. D., LAU, W. K. W. & HANSSON, L., (1988), Release of fission products (Xe, I, Te, Cs, Mo and Tc) from polycrystalline UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 154, n°1, p. 25-37.

QUEMARD, L., DESGRANGES, L., BOUINEAU, V., PIJOLAT, M., BALDINOZZI, G., MILLOT, N., ... POULESQUEN, A., (2009), On the origin of the sigmoid shape in the UO_2 oxidation weight gain curves,

Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, n°13, p. 2791-2798.

RAVEL, B. & NEWVILLE, M., (2005), ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT., *Journal of synchrotron radiation*, vol. 12, n°Pt 4, p. 537-41.

ROUSSEAU, G., DESGRANGES, L., CHARLOT, F., MILLOT, N., NIEPCE, J. C., PIJOLAT, M., ... BÉRAR, J. F., (2006), A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 355, n°1-3, p. 10-20.

SABIONI, A. C. S., FERRAZ, W. B. & MILLOT, F., (2000), Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 278, n°2-3, p. 364-369.

SATO, I., FURUYA, H., IDEMITSU, K., ARIMA, T., YAMAMOTO, K. & KAJITANI, M., (1997), Distribution of molybdenum in FBR fuel irradiated to high burnup, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 247, p. 46-49.

SCHOENES, J., (1978), Optical properties and electronic structure of UO_2 , *Journal of Applied Physics*, vol. 49, n°3, p. 1463-1465.

SONODA, T., KINOSHITA, M., ISHIKAWA, N., SATAKA, M., IWASE, A. & YASUNAGA, K., (2010), Clarification of high density electronic excitation effects on the microstructural evolution in UO_2 , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, n°19, p. 3277-3281.

SOUILLARD, J., (1985), High voltage microscope observations of UO_2 , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 135, p. 190-196.

SPEIGHT, M. V. & TURNBULL, J. A., (1977), Enhanced fission-product release by grain-boundary diffusion, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 68, n°2, p. 244-249.

SPINO, J. & PEERANI, P., (2008), Oxygen stoichiometry shift of irradiated LWR-fuels at high burnups: Review of data and alternative interpretation of recently published results, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 375, n°1, p. 8-25.

STAIUCU, D., WISS, T., RONDINELLA, V. V., HIERNAUT, J.-P., KONINGS, R. J. M. & RONCHI, C., (2010), Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 397, n°1-3, p. 8-18.

TANG, W., SANVILLE, E. & HENKELMAN, G., (2009), A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n°8, p. 84204.

THOMÉ, L., MOLL, S., DEBELLE, A., GARRIDO, F., SATTONNAY, G. & JAGIELSKI, J., (2012), Radiation effects in nuclear ceramics, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012, .

TOULEMONDE, M., ASSMANN, W., ZHANG, Y., BACKMAN, M., WEBER, W. J., DUFOUR, C. & WANG, Z. G., (2014), Material Transformation: Interaction between Nuclear and Electronic Energy Losses, *Procedia Materials Science*, vol. 7, n°0, p. 272-277.

TOULEMONDE, M., DUFOUR, C., MEFTAH, A. & PAUMIER, E., (2000), Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166-167, p. 903-912.

TOURASSE, M., BOIDRON, M. & PASQUET, B., (1992), Fission product behaviour in phenix fuel pins at high burnup, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 188, p. 49-57.

TUROS, A., MATZKE, H. & KWIATKOWSKI, S., (1990), Recovery stages in UO_2 at low temperatures, *Physical Review Letters*, vol. 65, n°10, p. 1215-1218.

TUROS, A., MATZKE, H., WIELUNSKI, M. & NOWICKI, L., (1993), Radiation defects in the oxygen sublattice of UO_2 single crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 80-81, n°PART 2, p. 1259-1263.

VAN BRUTZEL, L., CHARTIER, A. & CROCOMBETTE, J. P., (2008), Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO_2 fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, n°2, p. 1-7.

VATHONNE, E., (2014), *Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO_2 : comportement des défauts ponctuels et gaz de fission*, Université d'Aix-

Marseille.

VATHONNE, E., WIKTOR, J., FREYSS, M., JOMARD, G. & BERTOLUS, M., (2014), DFT + U investigation of charged point defects and clusters in UO_2 , *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, vol. 26, n°32, p. 325501.

VEAL, B. W. & LAM, D. J., (1974), Bonding in uranium oxides: The role of 5f electrons, *Physics Letters A*, vol. 49A, n°6, .

VESHCHUNOV, M. S., OZRIN, V. D., SHESTAK, V. E., TARASOV, V. I., DUBOURG, R. & NICAISE, G., (2006), Development of the mechanistic code MFPR for modelling fission-product release from irradiated UO_2 fuel, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, n°2, p. 179-200.

WALKER, C. T., RONDINELLA, V. V., PAPAIOANNOU, D., VAN WINCKEL, S., GOLL, W. & MANZEL, R., (2005), On the oxidation state of UO_2 nuclear fuel at a burn-up of around 100 MWd/kgHM, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 345, n°2-3, p. 192-205.

WHITE, J. T. & NELSON, A. T., (2013), Thermal conductivity of UO_{2+x} and U_4O_{9-y} , *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, n°1-3, p. 342-350.

WILLIS, B. T. M., (1963), Positions of the oxygen atoms in $\text{UO}_{2.13}$, *Nature*, vol. 197, p. 755-756.

WILLIS, B. T. M., (1964), Structures of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by neutron diffraction, *J. Phys.*, vol. 25, n°5, p. 431-439.

WILLIS, B. T. M., (1978), The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 34, n°1, p. 88-90.

WILSON, R. G. & NOVAK, S. W., (1991), Systematics of secondary-ion-mass spectrometry relative sensitivity factors versus electron affinity and ionization potential for a variety of matrices determined from implanted standards of more than 70 elements, *Journal of Applied Physics*, vol. 69, n°1, p. 466-474.

WISS, T., MATZKE, H., TRAUTMANN, C., TOULEMONDE, M. & KLAUMÜNZER, S., (1997), Radiation damage in UO_2 by swift heavy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 122, p. 583-588.

YOUSSEF, M. & YILDIZ, B., (2012), Intrinsic point-defect equilibria in tetragonal ZrO_2 : Density functional theory analysis with finite-temperature effects, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 86, n°14, .

YU, S. W., TOBIN, J. G., CROWHURST, J. C., SHARMA, S., DEWHURST, J. K., OLALDE-VELASCO, P., ... SIEKHAUS, W. J., (2011), f-f origin of the insulating state in uranium dioxide: X-ray absorption experiments and first-principles calculations, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, n°16, p. 1-8.

ZIEGLER, J. F., ZIEGLER, M. D. & BIRSACK, J. P., (2010), SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, n°11-12, p. 1818-1823.