



HAL
open science

Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium

Aurélien Soulié

► **To cite this version:**

Aurélien Soulié. Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS353 . tel-01948217

HAL Id: tel-01948217

<https://theses.hal.science/tel-01948217v1>

Submitted on 7 Dec 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.

Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°576 Particules, Hadrons, Énergie, Noyau,
Instrumentation, Imagerie, Cosmos et Simulation PHENIX
Spécialité de doctorat: Énergie nucléaire

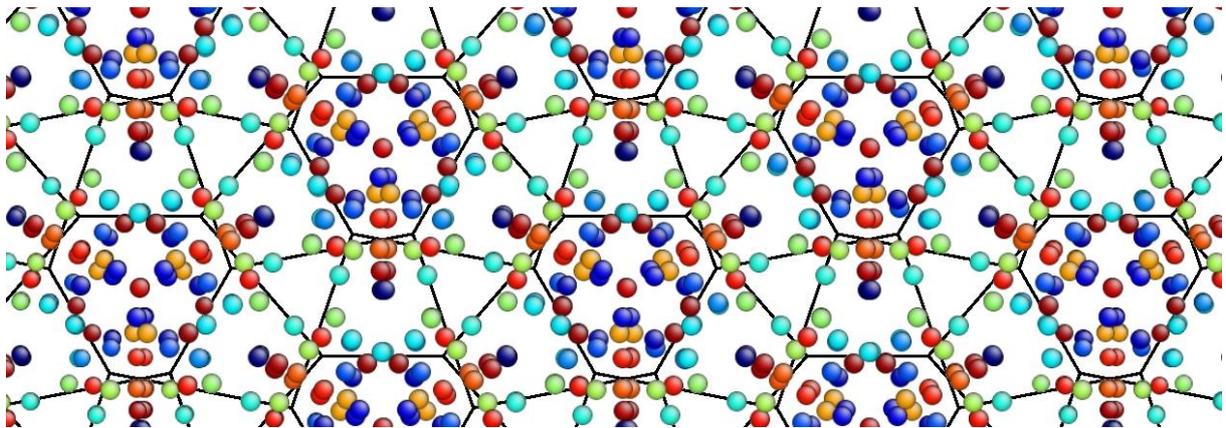
Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 2 Octobre 2018, par

Aurélien Soulié

Composition du Jury :

Fabienne Berthier Professeure, Université Paris-Sud (– ICMMO)	Présidente
Sandrine Brochard Professeure, Université de Poitiers (– Institut P')	Rapportrice
Philippe Carrez Professeur, Université Lille 1 (– UMET)	Rapporteur
Lionel Desgranges Expert Senior, CEA (– DEN/DEC/SA3E)	Examineur
Samuel Murphy Professeur, University of Lancaster (– Department of engineering)	Examineur
Jean-Paul Crocombette Directeur de recherche, CEA (– DEN/DMN/SRMP)	Examineur
Frederico Garrido Professeur, Université Paris-Sud (– CSNSM)	Directeur de thèse

Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium



Aurélien Soulié

Université Paris-Saclay, 2018

Remerciements

J'aimerais remercier avant tout Sandrine Brochard, Philippe Carrez, Fabienne Berthier, Lionel Desgranges et Samuel Murphy pour avoir accepté d'évaluer ce travail, pour leur lecture attentive du manuscrit et les remarques pertinentes qu'ils ont formulées pour l'améliorer. Je les remercie également pour les nombreuses mais néanmoins intéressantes questions qu'ils ont posées lors de la soutenance.

Je vais également encore remercier Jean-Paul Crocombette pour sa bonne humeur, son entraînement naturel et la qualité de son encadrement, qui a su s'adapter à mon mode de travail. Je remercie aussi mon directeur de thèse Frédéric Garrido, qui a toujours suivi ce travail avec intérêt qui, même s'il n'était pas un expert coté simulation, a pu en tant qu'expérimentateur apporter des éléments pour m'aider lors de la comparaison entre résultats de calculs et expériences. Je pense également à toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin à ce travail : mon collègue de bureau Emmanuel Clouet (Mr. dislocations), Antoine Kraych pour son aide sur les paires de décrochements, Gaël Sattonay pour le paramétrage du potentiel, Robert Tétot pour ces explications sur le fonctionnement de SMTB-Q, Emile Maras pour m'avoir aidé à déboguer SMTB-Q et Alain Chartier, qui m'a appris à utiliser LAMMPS lors de mon stage de fin d'études.

De façon plus générale, j'aimerais remercier le SRMP pour m'avoir accueilli en thèse, en particulier Jean-Luc, un chef toujours à l'écoute de nos soucis malgré son emploi du temps souvent chargé et les chercheurs permanents qui ont gracieusement donné de leurs temps pour donner des petits cours à tous les doctorants. Dans le laboratoire, je vais bien sûr remercier tous les SRMP-Pépères pour les échanges que nous avons eu (scientifiques ou non, en salle café ou dans un bar ...) et que j'espère, nous continuerons à alimenter. La floppée de doctorants de mon année : Denise (qui n'est pas une thésarde), Pierre le hipster, le Camille, Elric le viking, Lisa l'indépendantiste et Arthur. Les anciens doctorants et post-docs : Olivier (n'oublie pas la question vendredi prochain), Bérengère (Alias BB. Ranger), Wesley, Maëva, le fameux Gauthier (futur Haut-Commissaire, Président de la République et champion olympique de Curling) ou bien Antoine (mon inférieur hiérarchique) et Emile (avec Isaure bien sûr) déjà cités plus haut. Les petits nouveaux Anton (avec ou sans les "n", au choix : Anto, Aton ou Ato), Marie (et Julien, qui, par pur hasard, était présent les périodes où se déroulait le tournoi de pétanque inter-services ...), Yvan, Thomas (le pioupiou), Liangzhao et Ma Kan. Je pense aussi aux rares permanents SRMPépères : la Camille et Adrien.

J'aimerais également remercier tous mes amis, qu'ils fassent parti de la F214 (Marie, Anatole, Julie, Damien, Loïc, Quentin, Vianney, Yann, Romaine, Maxime et Sandra) ou des Brûries (docteur Amzashoo et apprenti-docteur Florentin l'abeille, Jean-David Paillason et Aurélien Tortank) avec qui j'ai fait quelques randonnées parfois compliquées en haute-montagne (mais sans Tortank).

Et bien sûr, je remercie aussi toute ma famille pour m'avoir accompagné et soutenu au cours de cette épopée : ma mère, ma sœur, mon frère, mon beau-frère et ma belle-soeur, tous mes neveux et nièces ainsi les autres scientifiques de la famille (mon oncle et mon cousin). Enfin, je tiens à remercier mon père. Sans lui, je n'aurais peut-être pas eu l'attrait pour les sciences et le courage de poursuivre mes études aussi loin. Je pense qu'il serait la personne la plus fière de voir ces trois années de travail aboutir. Papa, je te dédie ce manuscrit de thèse.

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
1 Bibliographie	5
1.1 Les propriétés volumiques du dioxyde d'uranium	6
1.1.1 La structure cristalline fluorine de l' UO_2	6
1.1.2 Nature des liaisons et structure électronique	7
1.1.3 Comportement élastique de l' UO_2	8
1.1.4 Les transformations de la phase du dioxyde d'uranium	9
1.1.5 Les défauts ponctuels intrinsèques dans l' UO_2	11
1.2 Plasticité des monocristaux d' UO_2	14
1.2.1 Déformation plastique des matériaux par le mouvement des dislocations	14
1.2.2 Études expérimentales des mécanismes de déformation plastique	16
1.2.3 Les structures de cœur des dislocations	18
1.2.4 Énergie et mouvement des dislocations dans l' UO_2	21
1.3 Le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique	24
1.3.1 Le diagramme de phase des oxydes d'uranium de structure fluorine	24
1.3.2 Structure des phases ordonnées U_4O_{9-y}	25
1.3.3 La phase désordonnée UO_{2+x} à haute température	28
Rappel des objectifs	34
2 Potentiels empiriques et méthodes	35
2.1 Les potentiels empiriques pour la simulation du dioxyde d'uranium	36
2.1.1 Les potentiels de paire pour UO_2	36
2.1.2 Présentation et choix d'un potentiel à N-corps	37
2.1.3 Les potentiels à charges variables	39
2.1.4 Les équations et la paramétrisation du potentiel SMTB-Q	40
2.2 Outils de simulation et de modélisation	45
2.2.1 Dynamique moléculaire et autres méthodes de simulation avec LAMMPS	45
2.2.2 Simulations avec le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS	47
2.2.3 Insertion et identification de dislocations à l'échelle atomique	49
2.2.4 Simulation de diagrammes de diffraction avec Debyer	51
3 Validation du potentiel SMTB-Q avec LAMMPS pour UO_2	55
3.1 Validation du potentiel SMTB-Q à 0K	56
3.1.1 Détermination des propriétés physiques ajustées	56
3.1.2 Stabilité des polymorphes de l' UO_2	57
3.1.3 Les surfaces libres stœchiométriques	59
3.2 Étude des défauts ponctuels intrinsèques	62

3.2.1	Les défauts chargés en potentiel empirique à charges variables	62
3.2.2	Énergies de formation des défauts ponctuels stœchiométriques	64
3.2.3	Migration des défauts ponctuels neutres	68
3.3	Validation du potentiel SMTB-Q en température	73
3.3.1	Ajustement des paramètres de calcul pour la dynamique moléculaire	73
3.3.2	Évolution des propriétés volumiques en température	74
4	Configurations stables des dislocations droites dans UO_2	79
4.1	Fautes d'empilement généralisées dans les plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$	80
4.1.1	Méthode de calcul des surfaces d'énergie de fautes d'empilement dans UO_2	80
4.1.2	Énergies de fautes "contraintes"	83
4.1.3	Énergies de fautes "relaxées"	84
4.1.4	Discussion des résultats	88
4.2	Modélisation de dislocations droites	90
4.2.1	Création et relaxation des dipôles de dislocations	90
4.2.2	Structures des cœurs de dislocation	91
4.2.3	Énergie de ligne et rayon de cœur des dislocations	96
5	Système de glissement principal et potentiel de Peierls dans UO_2	101
5.1	Détermination du système de glissement principal des dislocations	102
5.1.1	Création de cellules de simulations contenant une seule dislocation	102
5.1.2	Application de contraintes de cisaillement résolues dans le plan de glissement	104
5.1.3	Glissement de dislocations droites à température nulle	104
5.1.4	Caractérisation du système de glissement principal	108
5.1.5	Stœchiométrie de la dislocation vis dans UO_2 et UO_{2+x}	110
5.2	Tentative de détermination du potentiel de Peierls à contrainte nulle	113
5.2.1	Modélisation du glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à contrainte nulle	113
5.2.2	Déplacement d'oxygène au cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	114
5.2.3	Changement de symétrie de la dislocation au cours du glissement	117
5.2.4	Calcul de la position de la dislocation par la fonction de désaccord	118
5.2.5	Modélisation des différents chemins de glissement	120
5.2.6	Caractérisation du potentiel de Peierls	122
6	Glissement des dislocations en température dans UO_2	129
6.1	Modélisation de paires de décrochements à température nulle	130
6.1.1	Étude géométrique des simples décrochements	131
6.1.2	Enthalpie de formation d'un double décrochement	133
6.1.3	Calcul de l'énergie d'interaction entre décrochements	135
6.1.4	Migration des décrochements	140
6.2	Glissement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochements	145
6.2.1	Modélisation de l'enthalpie de formation d'une paire de décrochements	145
6.2.2	Taille critique d'une paire de décrochements isolée sous contrainte	147
6.2.3	Établissement d'une loi de vitesse des dislocations	149
6.2.4	Contrainte critique de cisaillement résolue dans le plan de glissement principal	152
6.2.5	Comparaison aux simulations de glissement en température de la littérature	153
7	Étude de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique	157
	Introduction du chapitre : plasticité et oxyde sur-stœchiométrique	158
7.1	Modélisation des agrégats d'oxygène	160
7.1.1	Formation des différents agrégats d'oxygène à température nulle	160
7.1.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux et de modélisation	163
7.1.3	Migration des agrégats d'oxygène	166
7.1.4	Caractérisation des agrégats I_5^{CX} en température	169

7.2	Modélisation de la phase U_4O_{9-y}	172
7.2.1	Outils de caractérisation de la phase U_4O_{9-y}	172
7.2.2	Phases U_4O_{9-y} simulées à température nulle	175
7.2.3	Comparaison des structures simulées à la phase expérimentale	178
7.2.4	Évolution de la phase U_4O_{9-y} en température	181
7.3	Étude du diagramme de phase entre UO_2 et U_4O_{9-y}	194
7.3.1	Stabilité de la phase U_4O_{9-y} dans UO_2 à température nulle	194
7.3.2	Structure de la phase UO_{2+x} à haute température	196
7.3.3	Domaine de stabilité de la phase U_4O_9 en stœchiométrie	199
7.3.4	Possibilité de modéliser le diagramme de phase en Monte-Carlo	200
	Conclusion du chapitre : description du diagramme de phase à l'échelle atomique	203
	Conclusion et perspectives	205
	Références	209

Liste des figures

1.1	Structure fluorine du dioxyde d'uranium	6
1.2	Plans et directions principales de la fluorine	7
1.3	Constantes élastiques de l' UO_2 en température	9
1.4	Structures rutile et scrutinyite de l' UO_2	10
1.5	Diagramme de phase modélisé du système U-O	10
1.6	Diagrammes de Brouwer de l' UO_2	11
1.7	Représentation schématique de dislocations coin et vis	14
1.8	Schéma d'un double décrochement	15
1.9	CRSS expérimentales dans le plan de glissement $\{100\}$	18
1.10	Structures de cœur stœchiométriques de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	20
1.11	Structures de cœur des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ et $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$	20
1.12	CRSS calculée en dynamique moléculaire par Fossati <i>et al.</i>	22
1.13	Diagramme de phase U-O des composés de structure proche de la fluorine	24
1.14	Structure d'un cuboctaèdre et de la phase $\beta \text{U}_4\text{O}_{9-y}$	26
1.15	Évolution du paramètre de maille des phases U_4O_{9-y} en température	27
1.16	Agrégat de Willis $2:2:2$	30
1.17	Agrégats d'oxygène I_2^X , I_3^X et I_4^X	30
1.18	Agrégats d'oxygène I_5^X et I_5^C/COT_O	30
2.1	Formes des potentiels empiriques pour UO_2	37
2.2	Réseau quadripolaire de dislocations	50
2.3	Représentation d'une fonction de désaccord	51
3.1	Carte de charge des surfaces libres	60
3.2	Schéma de l'approximation de l'équilibration des charges	63
3.3	Cartes de variations de charge des défauts ponctuels intrinsèques	66
3.4	Localisation des charges pour la paire de Frenkel d'oxygène	68
3.5	Chemins de migration des défauts ponctuels intrinsèques	69
3.6	Charges atomiques lors des migrations d'interstitiels d'oxygène	70
3.7	Différence d'énergie en NVT en fonction de la précision de la Q_{eq}	74
3.8	Paramètre de maille et charge des atomes d'oxygène en température	75
3.9	Module d'incompressibilité en température	76
4.1	Schéma d'une dissociation de dislocation	80
4.2	Création d'une faute d'empilement dans UO_2	81
4.3	Cisaillement dans les plans de faute $\{111\}$	82
4.4	Formes des cellules et grilles de calcul des γ -surfaces	83
4.5	γ -surfaces dans l'approche contrainte	84
4.6	γ -surfaces dans l'approche relaxée	85
4.7	Configurations de la faute $1/4\langle 110 \rangle\{100\}$ contrainte et relaxée	86
4.8	γ -lignes de déplacement total $1/2\langle 110 \rangle$ dans les trois plans de faute	87
4.9	Réseau quadripolaire de dislocations	90
4.10	Cœurs de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	92

4.11 Cœur alterné métastable de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	92
4.12 Cœurs de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$	93
4.13 Cœurs de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$	94
4.14 Nouvelles structures de cœur des dislocations coins	94
4.15 Cœurs de la dislocation vis	95
4.16 Énergies de ligne des dislocations	98
4.17 Différences d'énergie de ligne des dislocations	98
5.1 Création de cellules contenant une seule dislocation	103
5.2 Courbes contrainte-déformation dans le plan $\{100\}$	105
5.3 Dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à la contrainte de glissement	106
5.4 Dislocation vis sur-stœchiométrique à la contrainte de glissement	106
5.5 Courbes contrainte-déformation dans le plan $\{110\}$	107
5.6 Courbes contrainte-déformation dans le plan $\{111\}$	108
5.7 Potentiel de Peierls d'une dislocation droite à contrainte nulle et à contrainte critique	113
5.8 Plans lacunaires au cœur de la dislocation coin $\{100\}$	115
5.9 Atomes d'oxygène se déplaçant lors du glissement de la dislocation	115
5.10 Familles de chemins de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	116
5.11 Changement de séquence d'empilement au cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	117
5.12 Changement de symétrie de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	118
5.13 Déplacements atomiques par rapport au cristal parfait près d'une dislocation	119
5.14 Fonctions de désaccord pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	120
5.15 Chemin d'énergie minimale de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	123
5.16 4 chemins d'énergie de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	123
5.17 Chemin d'énergie minimale et positions théoriques de la dislocation	124
5.18 Dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ au maximum d'énergie du chemin de migration	125
6.1 Schéma d'un double décrochement et notations	130
6.2 Schéma de décrochements non-stœchiométriques	131
6.3 Structures possibles des décrochements dans les plans lacunaires	132
6.4 Configurations des paires de décrochements stœchiométriques les plus stables	135
6.5 Formes des paires de décrochements calculées et ajustées	138
6.6 Enthalpie de formation non-corrigée et corrigée des doubles décrochements	139
6.7 Chemins de migration possibles d'un décrochement stœchiométrique B^+	141
6.8 Chemins de migration de décrochements sur- et sous-stœchiométriques A^+ et A^-	141
6.9 Énergie de migration des décrochements sur- et sous-stœchiométriques	142
6.10 Enthalpie de germination d'une paire de décrochements	147
6.11 Enthalpie et forme d'une paire de décrochements de taille critique	148
6.12 Enthalpie critique, barrière de migration et facteur de Zeldovitch	149
6.13 Vitesse des dislocations en fonction de la température et de la contrainte	151
6.14 Comparaison des vitesses de dislocations calculées et expérimentales	151
6.15 CRSS calculée et expérimentales en fonction de la température	152
7.1 Diagramme de phase U-O des composés de structure proche de la fluorine	159
7.2 Comparaison des structures des agrégats I_5^C , I_5^{CX} et I_5^X	162
7.3 Cartes de variations de charge de l'agrégat I_5^{CX}	162
7.4 Décalages des atomes d'oxygène de I_5^{CX} par rapport aux sites interstitiels	164
7.5 Chemin de migration alternatif d'un cuboctaèdre	167
7.6 Variation d'énergie au cours de la migration d'un cuboctaèdre	167
7.7 Nature des agrégats d'oxygène dans UO_2 en fonction de la température	170
7.8 Structure d'un cuboctaèdre et de la phase U_4O_{9-y}	172
7.9 Structure des sites 12(b) du groupe d'espace $I43d$	173
7.10 Caractérisation des cuboctaèdres	174

7.11	Processus de caractérisation de la phase U_4O_{9-y}	176
7.12	Orientation des COTs de la phase U_4O_{9-y} rhomboédrique	177
7.13	Orientation des COTs de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique	177
7.14	Diagramme de diffraction de la phase U_4O_{9-y}	180
7.15	Raies de sur-structure du diagramme de diffraction d' U_4O_{9-y}	180
7.16	Distorsion de la phase U_4O_{9-y} rhomboédrique en fonction de la température	183
7.17	Paramètre de maille de U_4O_{9-y} et rayon des COTs suivant la température	185
7.18	pseudo-PDFs des cuboctaèdres suivant la température dans U_4O_{9-y}	185
7.19	pseudo-PDFs des COTs dans U_4O_{9-y} et UO_{2+x} suivant la température	185
7.20	Position des cuboctaèdres de U_4O_{9-y} suivant la température	186
7.21	Évolution en température du nombre de cuboctaèdres dans U_4O_{9-y}	186
7.22	Structure d'un double cuboctaèdre I_6^C	188
7.23	Énergies de configurations aléatoires de cuboctaèdres à différents ratios O/U	195
7.24	Probabilité d'insertion de COTs dans UO_2 suivant la stoechiométrie	197
7.25	Nombre de COTs dans U_4O_{9-y} et UO_{2+x} à $x = 0,078$, $x = 0,156$ et $x = 0,234$	198
7.26	PDFs des COTs à 1000K dans U_4O_{9-y} et UO_{2+x} à $x = 0,078$, $x = 0,156$ et $x = 0,234$	198
7.27	Énergie d'insertion et de suppression d'atomes d'oxygène	201
7.28	Diagramme de phase U-O expliqué entre UO_2 et U_4O_{9-y}	203

Liste des tableaux

1.1	Constantes élastiques expérimentales de l'UO ₂	8
1.2	Énergies de formation et de migration des défauts ponctuels	12
1.3	Composition des différents agrégats d'oxygène	29
1.4	Énergies de liaison d'agrégats d'oxygène en DFT+U	31
1.5	Énergies de migration d'agrégats d'oxygène en DFT+U	32
2.1	Paramètres électrostatiques de SMTB-Q	42
2.2	Paramètres covalents de SMTB-Q	42
2.3	Grandeurs physiques ajustées par SMTB-Q	43
3.1	Grandeurs physiques ajustées par SMTB-Q avec SMASH et LAMMPS	57
3.2	Énergie de cohésion et volume élémentaire des polymorphes de l'UO ₂	58
3.3	Énergies des surfaces libres stœchiométriques	60
3.4	Énergies de formation des défauts ponctuels calculées avec SMTB-Q	64
3.5	Volumes de relaxation des défauts ponctuels intrinsèques	65
3.6	Énergie de formation et volume de relaxation de la paire de Frenkel d'oxygène	67
3.7	Énergies de migration des défauts ponctuels avec SMTB-Q	69
3.8	Essais de calculs dans l'ensemble NVE	73
4.1	Énergies de fautes d'empilement pour les potentiels SMTB-Q et de Cooper	85
4.2	Énergies de fautes contraintes et relaxées avec SMTB-Q	87
4.3	Variation d'énergie des cœurs de dislocations métastables	97
4.4	Pré-facteurs logarithmiques et énergies de cœur des dislocations	97
5.1	Contraintes de cisaillement critiques des dislocations droites	109
5.2	Chemins de migration de la dislocation coin 1/2<110>{100}	116
5.3	Barrières de migration au glissement de la dislocation coin 1/2<110>{100}	122
6.1	Enthalpies de formation de paires de décrochements	134
6.2	Tension de ligne en élasticité linéaire isotrope et anisotrope	136
6.3	Hauteurs et enthalpies de formation de paires de décrochements isolées	138
6.4	Barrières de migration des décrochements sur- et sous-stœchiométriques	142
7.1	Énergie de liaison et volume de relaxation des agrégats d'oxygène avec SMTB-Q	161
7.2	Énergies de liaison d'agrégats d'oxygène avec SMTB-Q et en DFT+U	164
7.3	Énergies de liaison d'agrégats d'oxygène en potentiels empiriques	165
7.4	Barrières de migration des agrégats d'oxygène	168
7.5	Description des trois structures d'U ₄ O _{9-y} modélisées	176
7.6	Énergies de liaison des cuboctaèdres des phases U ₄ O _{9-y} simulées	178
7.7	Positions de Wyckoff de la phase U ₄ O _{9-y} rhomboédrique	182
7.8	Énergies de liaison des cuboctaèdres des phases U ₃ O ₇ simulées	196

Introduction

Le dioxyde d'uranium (UO_2) est le combustible principal, avec l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX), qui est utilisé dans les réacteurs nucléaires en France. Les raisons principales de son utilisation sont sa forte capacité de production d'énergie, son point de fusion élevé et sa résistance à l'irradiation. L'étude des propriétés du dioxyde d'uranium est donc un sujet de recherche actif depuis plusieurs décennies en physique des matériaux.

Lors de son utilisation en réacteur, ce combustible est soumis à sa propre irradiation, à l'origine de l'apparition de produits de fission, de bulles d'hélium et de défauts ponctuels intrinsèques. Ces défauts ponctuels vont en se regroupant former des boucles et des lignes de dislocations, c'est à dire des défauts linéiques à une dimension. Le combustible est également soumis à de fortes pressions et un gradient de température à l'origine de contraintes importantes dans le matériau. Ces contraintes vont avoir pour effet de déplacer les dislocations qui vont alors, à un stade plus avancé de l'irradiation, se regrouper pour former de nouveaux joints de grains en modifiant alors la microstructure du combustible. A terme, cette évolution structurale peut l'endommager.

Après son utilisation, le confinement est un élément clé pour assurer la conservation du combustible usé. En effet, le combustible a tendance à absorber de l'oxygène et, ce faisant, va modifier sa structure cristalline pour former des phases ordonnées de plus haute stœchiométrie telles que U_4O_9 , U_3O_7 et U_3O_8 . Les phases U_4O_9 et U_3O_7 ont une structure cristalline proche de celle d' UO_2 . Les atomes d'oxygène absorbés sont incorporés sous forme d'agrégats s'ordonnant dans le réseau fluorine du dioxyde d'uranium. Ces deux phases U_4O_9 et U_3O_7 présentent d'une part la particularité de conserver la sous-structure cristalline de l'uranium et d'autre part celle de faire diminuer le volume du matériau et donc de préserver le confinement du combustible usé.

Aussi bien en réacteur, par le biais des dislocations se déplaçant sous contrainte que hors réacteur, par le moyen d'agrégats d'oxygène s'ordonnant dans la structure cristalline, les défauts participent à l'évolution du combustible à l'échelle macroscopique. Ils sont donc étudiés sous différents aspects. Nombre de ces études sont menées par une approche expérimentale avec des outils de caractérisation tels que la microscopie électronique en transmission, la diffraction de neutrons, la spectroscopie Raman... Les outils expérimentaux ne permettent cependant pas d'accéder à la structure des défauts à l'échelle atomique et donc de faire le lien entre les propriétés observées et leur origine infinitésimale.

Rapperport *et al.* [1] ont mis en évidence par des observations d'échantillons déformés en microscopie que la plasticité dans les monocristaux de dioxyde d'uranium se produit par le glissement de dislocations dans des plans principaux $\{100\}$. Yust *et al.* [2] et Lefebvre *et al.* [3] ont pu montrer par les mêmes techniques que les dislocations coins contrôlent ce glissement et ont pu déterminer l'évolution de la contrainte critique d'activation de la plasticité en fonction de la température. Ces différentes études n'ont pas permis de préciser à l'échelle atomique par quel mécanisme se produisait ce glissement. Keller *et al.* [4] ont également observé que le système de glissement principal était modifié dans l'oxyde sur-stœchiométrique. L'origine de cette modification de la plasticité en fonction de la teneur en oxygène n'est pas élucidée.

Dans l'oxyde sur-stœchiométrique, Bevan *et al.* [5] ont pu déterminer la structure de la phase U_4O_{9-y} en diffraction de neutrons. Cette phase est constituée d'agrégats d'interstitiels d'oxygène appelés cuboctaèdres, ordonnés dans un cristal de fluorine. La structure précise des différentes phases α , β et γ d' U_4O_{9-y} se formant suivant la température n'est cependant pas déterminée,

même si des études plus récentes de diffraction de neutrons de Cooper *et al.* [6] et de Desgranges *et al.* [7] font état de modifications de la forme des cuboctaèdres en fonction de la température. Des études, toujours en diffraction de neutrons, indiquent que la phase sur-stœchiométrique se formant à haute température est également formée d'agrégats d'interstitiels d'oxygène dans un cristal de fluorine, mais qui sont désordonnés. Une structure particulière de défaut a été proposée par Willis *et al.* [8], mais son existence est aujourd'hui remise en cause par des études théoriques.

Ainsi, à l'échelle atomique, le mécanisme de glissement des dislocations n'est pas connu. La structure atomique de la phase U_4O_{9-y} et de la phase UO_{2+x} , ainsi que la relation structurale entre ces deux phases n'est pas complètement élucidée. Ce sont ces points qui justifient cette étude. Elle consiste à décrire à l'échelle atomique la plasticité induite par le glissement de dislocations ainsi que la structure des phases sur-stœchiométriques formées d'agrégats d'interstitiels d'oxygène.

La modélisation, par le biais de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ou de potentiels empiriques permet de fournir une description de l' UO_2 à l'échelle de l'atome. La DFT est la méthode la plus précise que l'on peut employer, car elle décrit le comportement des électrons au sein des atomes. Cependant, elle est très lourde en temps de calcul et ne permet pas de simuler des systèmes dépassant quelques centaines d'atomes. La DFT n'est donc pas adaptée à l'étude de défauts linéiques tels que les dislocations ou de phases complexes formées d'agrégats d'interstitiels ordonnés, telle que la phase U_4O_9 . Les potentiels empiriques sont un outil utilisant une physique bien plus simple et permettent ainsi de réaliser des calculs dans des systèmes atomiques bien plus grands que la DFT et à température finie. Leur formalisme très simple les empêche néanmoins de modéliser avec une aussi grande précision que la DFT les défauts que nous avons cité plus haut. Quelques études en potentiels empiriques ont déjà tenté de résoudre partiellement les questions que nous avons soulevées mais n'ont pas pu aboutir à une compréhension détaillée des phénomènes impliqués et à une comparaison quantitative au comportement expérimental de l'oxyde d'uranium.

Fossati *et al.* [9] ont étudié le glissement de différentes dislocations par des calculs en dynamique moléculaire à taux de déformation constant. Leurs calculs leur permettent de reproduire qualitativement et en partie le système de glissement principal dans le dioxyde d'uranium.

Lunev *et al.* [10] ont étudié le mouvement de dislocations dans le plan de glissement principal. Ils ont pour cela effectué des simulations de dislocations en température et sous contrainte résolue dans le plan de glissement afin de modéliser le mouvement de ces dislocations. Leurs travaux ont permis de mettre en évidence le mécanisme de glissement de ces dislocations et de dresser une carte des vitesses de celles-ci en fonction de la contrainte et de la température.

Taller *et al.* [11] ont étudié la formation d'agrégats d'oxygène avec différents potentiels de paires à charges fixes. Leur étude met malheureusement en évidence que contrairement aux calculs plus précis réalisés en DFT, bon nombre d'agrégats d'oxygènes sont moins stables que des interstitiels isolés avec la plupart des potentiels qu'ils ont considérés.

Yakub et Stronchi [12] ont étudié le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique à haute température. Ils ont utilisé pour cela un potentiel empirique à charges fixes paramétré pour modéliser simultanément des cations de charges différentes dans UO_{2+x} . Ils ont couplé une approche classique de dynamique moléculaire à un échange dynamique de cations. Leurs travaux ont montré que des agrégats d'oxygènes, appelés cuboctaèdres, se formaient dans UO_{2+x} .

Ces différentes études ont été menées avec des potentiels de paires à charges fixes, les plus couramment utilisés. Elles ont pu fournir des éléments de compréhension à l'échelle atomique de phénomènes observés. Ces potentiels ne permettent néanmoins pas de reproduire certaines propriétés simples connues expérimentalement ou observées en DFT. Les potentiels de paires ne peuvent en aucun cas indiquer un bon comportement élastique du combustible, car ils ne peuvent reproduire la violation de Cauchy des constantes élastiques de l' UO_2 . Les potentiels à N-corps sont plus complexes que les potentiels de paires, mais permettent de reproduire cette violation à la relation de Cauchy.

Les potentiels à charges fixes ne permettent pas de modéliser les agrégats d'oxygène, sauf s'ils sont paramétrés pour des ions de charges différentes. Cette approche complexifie néanmoins la modélisation, elle pourrait être avantageusement remplacée par une approche de charges variables : un principe d'équilibration de charges peut être utilisé pour adapter la charge des ions à leur environnement local dans le cristal.

Des potentiels à N-corps et à charges variables ont récemment été développés pour le dioxyde d'uranium et ont pu être utilisés pour des applications complexes. Par exemple, Li et al [13] ont modélisé en DM la formation d' UO_2 par l'absorption de molécules de dioxygène par la surface d'un cristal d'uranium. Ce type de potentiel semble donc prometteur pour étudier la plasticité induite par le glissement des dislocations dans UO_2 ou l'oxyde sur-stœchiométrique formé d'agrégats ordonnés. Nous choisissons donc un tel potentiel dans ce travail de thèse pour améliorer la compréhension à l'échelle atomique des propriétés de l' UO_2 dans ces domaines. Notre démarche est présentée dans le paragraphe suivant.

Nous validons dans le premier chapitre des résultats (chapitre 3) l'utilisation du potentiel à N-corps et à équilibration de charges SMTB-Q (*Second Moment Tight-Binding potential with charge equilibration*) [14; 15] que nous avons choisi. Pour cela, nous vérifions dans un premier temps que SMTB-Q est capable de modéliser correctement des polymorphes de UO_2 , et montrons alors que celui de structure fluorine, la phase expérimentale, est le plus stable. Nous modélisons ensuite les défauts ponctuels et validons alors le potentiel par la reproduction des énergies de formation et de migration de ces défauts. Enfin, nous vérifions le bon comportement de l' UO_2 à température finie avec ce potentiel en déterminant l'évolution du paramètre de maille et du module d'incompressibilité suivant la température en dynamique moléculaire.

Nous commençons l'étude de la plasticité induite par le glissement de dislocations dans le chapitre 4 en déterminant les structures les plus stables de la dislocation vis et de 3 dislocations coins différentes. Nous modélisons pour cela dans un premier temps les fautes d'empilement généralisées pour confirmer qu'aucune dislocation ne peut se dissocier. Nous modélisons ensuite différentes structures de cœur de dislocations non dissociées pour déterminer quelles sont leurs configurations les plus stables, celles qui peuvent se former expérimentalement.

Nous déterminons ensuite dans le chapitre 5 le système de glissement principal des dislocations dans UO_2 et le potentiel de Peierls associé au glissement dans le plan principal. Dans cet objectif, nous modélisons dans un premier temps des dislocations coin ou vis soumises à une contrainte de cisaillement résolue dans trois plans différents à température nulle pour déterminer la contrainte critique associée à chaque glissement possible. Nous en déduisons alors le plan de glissement principal, dans lequel les contraintes sont les plus faibles, et le caractère des dislocations (coin ou vis) limitant le glissement dans ce plan. La contrainte de glissement de ces dernières est alors égale à la contrainte de Peierls du système principal. Nous comparons qualitativement nos résultats au comportement plastique de l' UO_2 . Nous essayons ensuite de calculer le potentiel de Peierls de ce glissement en modélisant le chemin d'énergie minimal associé au glissement à contrainte nulle, mais n'arrivons pas à reproduire la contrainte de Peierls déterminée plus tôt.

Enfin dans le chapitre 6, nous déterminons la mobilité des dislocations du système principal sous contrainte de cisaillement appliquée et en température lorsque les dislocations dans ce système se déplacent par un mécanisme de germination et de croissance de paires de décrochements. Nous modélisons d'abord les décrochements à température nulle pour déterminer leur structure, leur enthalpie de formation lorsqu'ils sont isolés et leur énergie de migration. Nous utilisons ces données pour paramétrer une loi de vitesse de dislocation par germination et croissance de paires de décrochements, déduite d'une loi d'interaction élastique isotrope entre décrochements. Nous calculons finalement grâce à ces vitesses la contrainte critique résolue dans le plan de glissement et comparons quantitativement cette dernière à la contrainte expérimentale pour valider le mécanisme de glissement proposé dans le régime thermiquement activé de la contrainte et ainsi expliquer la plasticité à l'échelle atomique dans UO_2 .

Nous modélisons avec le même potentiel à N-corps et à charges variables le dioxyde d'ura-

nium sur-stœchiométrique dans le septième et dernier chapitre afin d'étudier le diagramme de phase entre UO_2 et U_4O_9 . Nous déterminons dans un premier temps l'agrégat d'interstitiel le plus stable à température nulle et son domaine de stabilité suivant la température. Nous construisons à partir de cet agrégat différentes phases U_4O_9 que nous comparons à la phase expérimentale à basse température pour pouvoir déterminer précisément sa structure. Nous modélisons ensuite la phase U_4O_9 en température par dynamique moléculaire afin de décrire à l'échelle atomique les transitions que subit cette phase. Nous apportons des éléments de compréhension du diagramme de phase entre UO_2 et U_4O_9 en vérifiant si U_4O_9 peut précipiter dans UO_2 à température nulle et en décrivant la structure de la phase UO_{2+x} à haute température suivant la stœchiométrie grâce à la dynamique moléculaire. Nous envisageons ensuite une étude plus complète du diagramme en le modélisant par la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique toujours avec ce potentiel à N-corps et à charges variables.

Nous concluons enfin cette étude en discutant de l'apport de la modélisation en potentiel empirique à N-corps et à charges variables à la compréhension à l'échelle atomique de la plasticité de l'oxyde stœchiométrique et de la structure de l'oxyde sur-stœchiométrique. Nous soulignons plus généralement l'intérêt de ces potentiels complexes, complémentaires à la DFT et aux potentiels plus simples, pour modéliser les propriétés d'oxydes cristallins.

Les deux premiers chapitres de ce manuscrit comportent une étude bibliographique relative aux sujets que nous aborderons (chapitre 1) et une présentation du potentiel empirique et des méthodes que nous utiliserons (chapitre 2).

Chapitre 1

Bibliographie

Sommaire

1.1 Les propriétés volumiques du dioxyde d'uranium	6
1.1.1 La structure cristalline fluorine de l' UO_2	6
1.1.2 Nature des liaisons et structure électronique	7
1.1.3 Comportement élastique de l' UO_2	8
1.1.4 Les transformations de la phase du dioxyde d'uranium	9
1.1.5 Les défauts ponctuels intrinsèques dans l' UO_2	11
1.2 Plasticité des monocristaux d'UO_2	14
1.2.1 Déformation plastique des matériaux par le mouvement des dislocations	14
1.2.2 Études expérimentales des mécanismes de déformation plastique	16
1.2.3 Les structures de cœur des dislocations	18
1.2.4 Énergie et mouvement des dislocations dans l' UO_2	21
1.3 Le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique	24
1.3.1 Le diagramme de phase des oxydes d'uranium de structure fluorine	24
1.3.2 Structure des phases ordonnées U_4O_{9-y}	25
1.3.3 La phase désordonnée UO_{2+x} à haute température	28
Rappel des objectifs	34

Préambule

L'objectif de cet état de l'art n'est pas de donner un aperçu complet des connaissances en sciences des matériaux sur le dioxyde d'uranium. Nous présentons dans les sections suivantes uniquement les éléments liés aux propriétés de structure ou au comportement de monocristaux de dioxyde d'uranium. La première partie donnera une brève revue des propriétés physiques du dioxyde d'uranium. La seconde présentera la façon dont les dislocations déforment plastiquement les monocristaux sous contrainte. La dernière partie présentera les structures de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique et les agrégats d'oxygène qui les constituent. Nous décrirons pour chacune de ces parties les différents éléments d'un point de vue expérimental et du point de vue de la simulation à l'échelle atomique.

1.1 Les propriétés volumiques du dioxyde d'uranium

L'objectif de cette partie est de donner un aperçu des propriétés générales du dioxyde d'uranium. Dans cette optique, nous ne cherchons pas à décrire l'ensemble de l'état de l'art des sujets abordés mais nous contentons de brèves descriptions et de quelques précisions.

1.1.1 La structure cristalline fluorine de l' UO_2

Le dioxyde d'uranium cristallise selon la structure cubique fluorine, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (groupe n°225). Celle-ci est représentée sur la figure 1.1a. Dans cette structure, les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.) et les atomes d'oxygène occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau. Les atomes d'uranium ont chacun 8 voisins oxygène. Les atomes d'oxygène ont chacun 4 voisins uranium. La maille cubique (non primitive) comporte 4 atomes d'uranium et 8 atomes d'oxygène. L'unique paramètre de maille a_0 (l'arrête du cube) est égal à 5,47 Å à température ambiante. Les sites interstitiels de la maille fluorine sont les sites octaédriques vacants du sous-réseau uranium. Ils forment un sous-réseau cubique à faces centrées décalé d'une demi-maille cubique par rapport au réseau des atomes d'uranium.

Les plans cristallographiques principaux $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ ainsi que les directions principales $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du cristal sont représentées sur la figure 1.2. Les notations " $\{ \}$ " et " $\langle \rangle$ " désignent respectivement des plans et des directions équivalent(e)s d'un point de vue cristallographique. Nous utiliserons également par la suite les notations " $()$ " et " $[]$ " pour désigner respectivement des plans et vecteurs particuliers.

Une autre façon de visualiser la structure est de considérer un réseau cubique simple d'oxygène de paramètre de maille $a_0/2$. Les atomes d'uranium occupent alors la moitié des sites cubiques du réseau de l'oxygène pour former la structure fluorine. Cette autre représentation est présentée sur la figure 1.1b.

L'énergie de cohésion de la maille élémentaire de UO_2 a été déterminée expérimentalement et est égale à -22,3 eV/ UO_2 [16]. Les propriétés physiques de l'oxyde d'uranium de structure fluorine en température ont été étudiées expérimentalement par de nombreux auteurs. Fink [17] a compilé ces données pour des propriétés telles que l'expansion thermique linéaire, la densité, l'enthalpie et la conductivité thermique. .

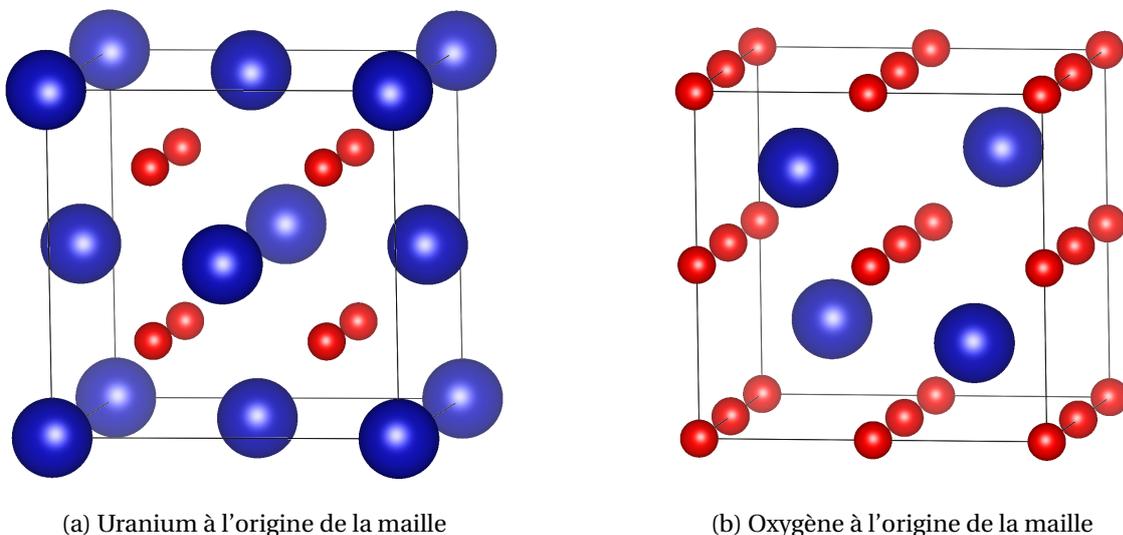


FIGURE 1.1 – Structure fluorine du dioxyde d'uranium. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu et les atomes d'oxygène sont en rouge.

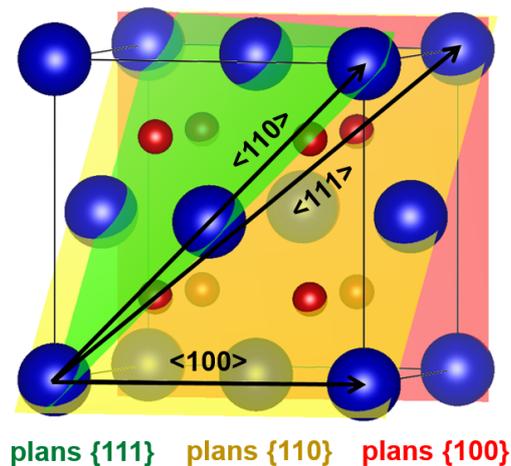


FIGURE 1.2 – Plans cristallographiques et directions principales de la structure fluorine.

1.1.2 Nature des liaisons et structure électronique

Le cristal d' UO_2 est ionique. Il est composé de cations d'uranium U^{4+} et d'anions d'oxygène O^{2-} . Cependant, une vision complètement ionique de la liaison entre les atomes d'oxygène et d'uranium n'est pas correcte [18]. Ces liaisons sont iono-covalentes. Le caractère ionique de cette liaison peut être évalué grâce à l'ionicité de Pauling I_P . Celle-ci peut être déterminée en fonction des électronégativités de l'uranium et de l'oxygène α_U et α_O (respectivement égales à 1,4 et 3,5) par la formule suivante :

$$I_P = 1 - \exp\left(\frac{1}{4}(\alpha_U - \alpha_O)^2\right) \quad (1.1)$$

L'ionicité de Pauling de cette liaison U-O vaut 0,67, ce qui montre ainsi que la liaison est bien iono-covalente. De plus, les rayons ioniques et covalents des atomes d'oxygène et d'uranium sont différents. Si l'on considère un cristal purement ionique, le rayon ionique de l'oxygène sera plus important que celui de l'uranium. Dans ce cas il est plus naturel de considérer le réseau d'oxygène comme réseau principal (voir figure 1.1b). Dans un cristal purement covalent, le rayon atomique de l'oxygène sera plus petit que celui de l'uranium, et la représentation de la structure cristalline comme un réseau c.f.c. d'uranium contenant des atomes d'oxygène sur sites tétraédriques sera plus appropriée (voir figure 1.1a).

La structure électronique de l' UO_2 est complexe. Les électrons de valence des U^{4+} sont situés sur la couche $5f$, et les électrons de valence des O^{2-} sont sur la couche $2p$. Bien que la théorie des bandes prédise un comportement conducteur pour le dioxyde d'uranium, les électrons $5f$ des ions d'uranium sont fortement corrélés et ouvrent un gap sur la couche de valence. Le dioxyde d'uranium est alors un isolant électrique de type Mott-Hubbard, caractérisé par un gap électronique de 2,1 eV entre les couches de valence des atomes d'uranium voisins [19]. Un isolant de Mott-Hubbard s'oppose à un isolant à transfert de charges, pour lequel le gap électronique se situe entre une bande de l'anion et une bande du cation.

La méthode de simulation la plus couramment utilisée pour étudier les propriétés électroniques de l' UO_2 est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : *Density Functional Theory*). Elle permet un calcul de structure électronique. A cause de la forte corrélation entre les électrons $5f$ de l'uranium, les méthodes usuelles de la DFT peinent à décrire le comportement de cet oxyde et n'arrivent pas à reproduire le gap. Celui-ci doit alors artificiellement être introduit [20]. Cette modification de la théorie de la fonctionnelle de densité est désignée DFT+U. De plus, dû au grand nombre d'électrons de valence à considérer ($14 e^-$ par U), les calculs DFT dans l' UO_2 sont très lourds et limitent la taille des systèmes considérés à quelques centaines d'atomes.

1.1.3 Comportement élastique de l'UO₂

Les matériaux se déforment par l'effet d'une contrainte appliquée. Ces contraintes et déformations peuvent être décrites par des tenseurs de rang 2 (que l'on note respectivement σ_{ij} et ϵ_{ij}). Dans la limite des faibles déformations, la déformation est une fonction linéaire des contraintes. On parle alors de déformation élastique. Cette relation linéaire est décrite par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (1.2)$$

Nous avons utilisé la notation d'Einstein dans cette expression. Le tenseur de rang 4 c_{ijkl} dans l'équation 1.2 est appelé tenseur des constantes élastiques. Il est constitué de 81 composantes. En utilisant les symétries des tenseurs des contraintes et des déformations, on peut réduire ce nombre à 21 composantes. On utilise alors la notation de Voigt, avec laquelle contraintes et déformations sont décrites par des vecteurs à 6 composantes et le tenseur des constantes élastiques, alors noté C_{ij} est réduit à une matrice carré symétrique de dimension 6. Pour un cristal à symétrie cubique, ce tenseur peut se réduire à 3 composantes non-équivalentes. Le tenseur C_{ij} est donné par l'équation 1.3.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Des symétries supplémentaires du tenseur des constantes élastiques apparaissent lorsque les atomes formant le cristal sont soumis à des forces centrales. Les relations déduites de ces nouvelles symétries sont appelées relations de Cauchy. Dans le cas d'un cristal à symétrie cubique, ces relations se réduisent à la seule égalité $C_{12} = C_{44}$. Enfin on peut noter que si le milieu est isotrope, ces constantes élastiques cubiques doivent également vérifier $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$.

Les constantes élastiques expérimentales du dioxyde d'uranium monocristallin ont été déterminées par Fritz *et al.* [21] et sont rapportées dans le tableau 1.1. Le module d'incompressibilité isostatique B_0 (caractérisant la réponse en déformation d'un matériau à une contrainte isostatique) et l'anisotropie des constantes élastiques A , peuvent être déterminés à partir des constantes élastiques par les relations suivantes :

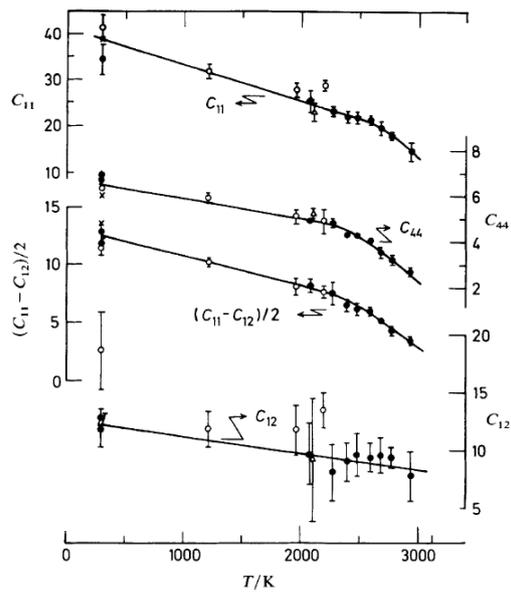
$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (1.4)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (1.5)$$

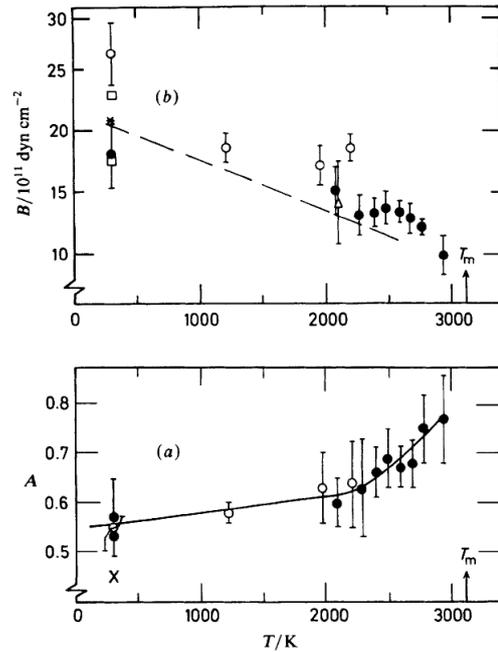
Ces deux propriétés, calculées à partir des constantes élastiques expérimentales, sont également indiquées dans le tableau 1.1. On peut noter que l'anisotropie A est égale à 1 pour un matériau isotrope. On peut également remarquer que la fluorine UO₂ ne respecte pas la relation de Cauchy puisque les constantes C_{12} et C_{44} varient du simple au double. L'évolution de ces grandeurs en fonction de la température a été compilé par Hutchings [22] à partir de résultats obtenus par diverses méthodes expérimentales. Ces données sont présentées sur la figure 1.3.

TABLEAU 1.1 – Constantes élastiques exprimées en gigapascals (GPa) et anisotropie élastique (sans unité) de l'UO₂ à température ambiante déterminées par Fritz *et al.* [21].

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_0	A
389,3	118,7	59,7	209,0	0,44



(a) Évolution des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température



(b) Évolution des paramètres B_0 (haut) et A (bas) en fonction de la température

FIGURE 1.3 – Évolution des constantes élastiques (en $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction de la température, d'après Hutchings [22]. Les différents symboles désignent différentes séries de mesure.

1.1.4 Les transformations de la phase du dioxyde d'uranium

A température ambiante, le dioxyde d'uranium est paramagnétique. A basse température, il subit une transition vers un ordre antiferromagnétique [23]. Cette transition est caractérisée par une température de Néel de 30K.

A partir d'une température de l'ordre de 2400K, le cristal subit une transition de Bredig [24] (*superionic transition* en anglais). Celle-ci est caractérisée expérimentalement par une plus forte variation de l'enthalpie et de la capacité thermique du cristal en fonction de la température au delà de la transition. Au delà de la transition de Bredig, la mobilité des atomes d'oxygène est accrue. Ils sont capables de se déplacer plus librement entre leurs sites et les sites interstitiels. Clausen *et al.* [25] ont supposé à partir de leurs résultats de diffraction de neutrons que cette mobilité accrue était causée par l'interaction entre défauts d'oxygène. Annamaredy *et al.* [26] ont pu observer lors de simulations en dynamique moléculaire (DM) que cette diffusion était caractérisée par des déplacements corrélés d'oxygènes, en accord avec les résultats de diffraction et les interprétations de Clausen *et al.*. On peut également remarquer que le point de fusion de la fluorine est situé à 3120 ± 20 K[27].

D'autres structures cristallines du dioxyde d'uranium existent. La phase orthorhombique appelée cotunnite (groupe d'espace $Pnma$ n°62) est expérimentalement observée lors d'essais de compression [28; 29]. D'autres phases pouvant se former en traction ont été étudiées théoriquement [30]. Parmi celles ci, la phase tétragonale rutile (groupe d'espace $P4_2/mnm$ n°136) et la phase orthorhombique scrutinyite (groupe d'espace $Pbcn$ n°60) ont été mises en évidence par la modélisation. Ces deux structures cristallines sont représentées sur la figure 1.4. En dynamique moléculaire (DM), des tractions uniaxiales de monocristaux dans les directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ont permis d'observer la transition de la phase fluorine vers les phases rutiles et scrutinyite respectivement [30]. Ces phases ont également été observées en DM par des essais de traction sur polycristaux ou des essais de fracture [31; 32].

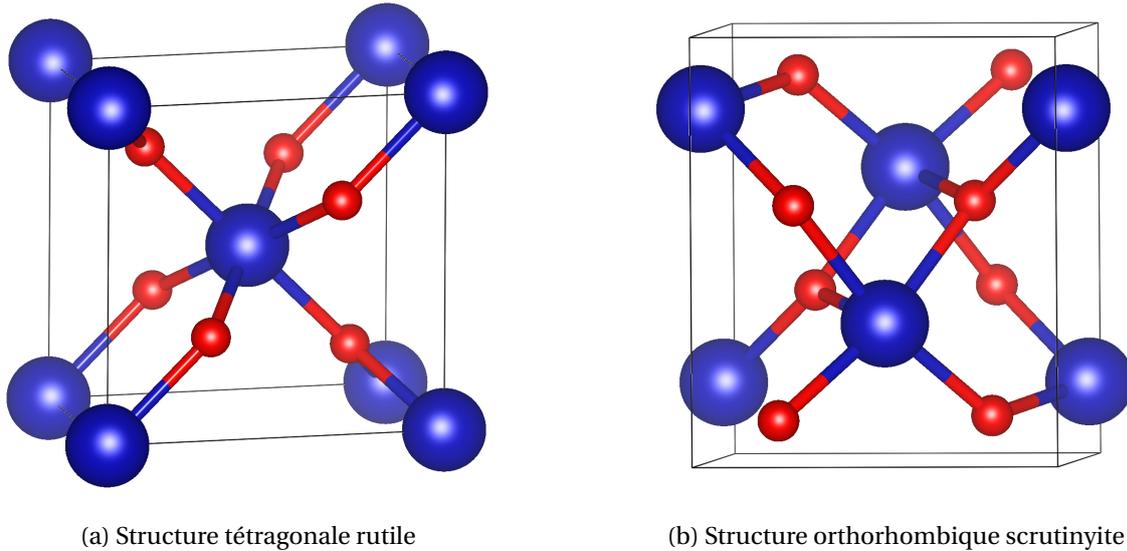


FIGURE 1.4 – Structures rutile et scrutinyite de l'UO₂. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu et les atomes d'oxygène sont en rouge. Les liaisons premiers voisins entre les uraniums et oxygènes sont représentées.

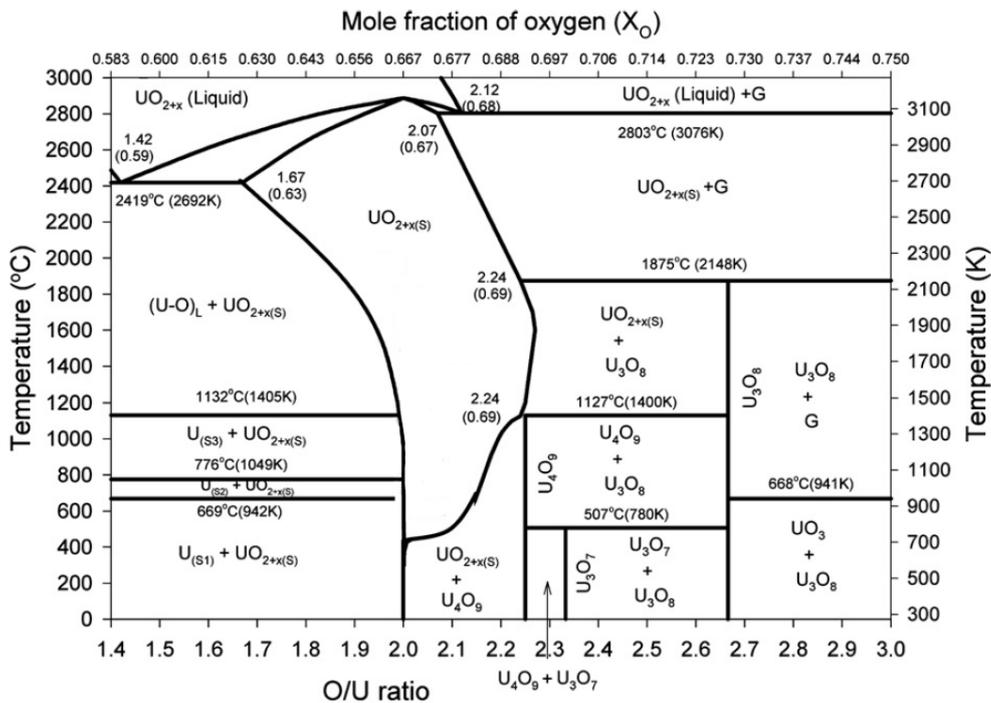


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase du système U-O en fonction de la stœchiométrie et de la température, d'après Higgs *et al.* [33].

L'uranium, comme d'autres actinides ou les métaux de transition, peut adopter différents degrés d'ionisation tels que +3, +4, +5 ou +6. Ainsi, UO₂ peut être présent en sur- ou sous-stœchiométrie (UO_{2±x}) et n'est pas le seul oxyde d'uranium pouvant se former. A des stœchiométries plus élevées, les oxydes U₄O₉, U₃O₇, U₃O₈ et UO₃ peuvent se former. Le diagramme de phase du mélange U-O en fonction de la stœchiométrie et de la température est présenté en figure 1.5. Les oxydes U₄O₉ et U₃O₇ conservent une sous-structure fluorine, c'est-à-dire que les atomes d'uranium forment toujours un réseau c.f.c. A partir de U₃O₈, la structure cristalline n'est plus dérivée de la fluorine mais devient lamellaire. Nous reviendrons en détail dans la troisième partie de ce chapitre sur la zone du diagramme de phase située entre UO₂ et UO_{2,25}.

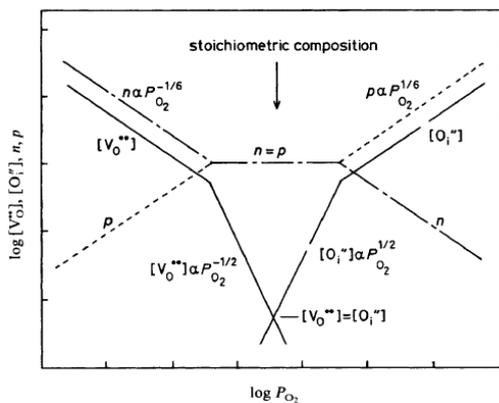
1.1.5 Les défauts ponctuels intrinsèques dans l'UO₂

Il existe quatre défauts ponctuels intrinsèques dans le dioxyde d'uranium, présents dans le matériau : la lacune d'oxygène V_O, la lacune d'uranium V_U, l'interstitiel d'oxygène O_I et l'interstitiel d'uranium U_I. Ces défauts sont caractérisés par leurs énergies de formation, de vibration et de migration. Certaines propriétés physiques en température de l'UO₂, telles que son enthalpie, la diffusion de l'oxygène et de l'uranium ou bien les variations de masse et de volume du dioxyde d'uranium dépendent entre autres de la concentration de ces défauts.

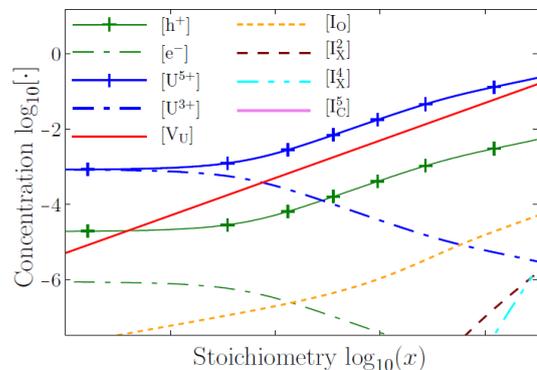
Le contrôle de la stœchiométrie est un élément clé pour étudier les propriétés des défauts. Les concentrations d'interstitiels d'oxygène et/ou de lacunes d'uranium seront plus importantes dans l'oxyde sur-stœchiométrique UO_{2+x}. A l'inverse, les lacunes d'oxygènes et/ou interstitiels d'uranium prédomineront dans l'oxyde sous-stœchiométrique UO_{2-x}. Le contrôle de la stœchiométrie s'effectue expérimentalement par ajustement de la pression partielle d'oxygène. Les propriétés des défauts ponctuels pourront alors être déterminées en fonction du potentiel chimique de l'oxygène.

Il est connu, d'après des mesures expérimentales de diffusion de l'oxygène et de l'uranium [34–40] que les défauts principaux dans l'UO_{2+x} (resp. l'UO_{2-x}) sont les interstitiels (resp. les lacunes) d'oxygène. Néanmoins, en condition sur-stœchiométrique, la concentration de lacunes d'uranium n'est pas négligeable (1 à 2 ordres de grandeur seulement en dessous de la concentration d'interstitiels d'oxygène) et a pu être déterminée par des mesures de dilatation [41]. Les concentrations de défauts sont représentées schématiquement à une température donnée en fonction de la pression partielle d'oxygène sur un diagramme de Brouwer. Un diagramme de Brouwer schématique est tracé sur la figure 1.6a, d'après Murch *et al.* [37]. Des études théoriques ab-initio DFT+U ont permis de déterminer les énergies de formation et les états de charge de ces défauts en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène [42; 43]. Le diagramme de Brouwer théorique calculé à 1400K est représenté sur la figure 1.6b. Ces études montrent que, contrairement aux résultats expérimentaux, les lacunes d'uranium dominent dans la partie sur-stœchiométrique du diagramme. Cooper *et al.* ont néanmoins montré que les entropies de formation de ces défauts ponctuels modifiaient grandement leur concentration [44].

Les mesures expérimentales de diffusion de l'oxygène dans l'UO_{2±x} permettent de déterminer les énergies de migration des interstitiels et lacunes d'oxygènes. Puisque les interstitiels/lacunes d'oxygènes prédominent dans UO_{2+x}/UO_{2-x}, les énergies d'activation à la diffusion de l'oxygène correspondent aux barrières de migration de ces défauts. Les travaux expérimentaux précédem-



(a) Diagramme de Brouwer schématique déduit de résultats expérimentaux, d'après [37].



(b) Diagramme de Brouwer théorique de UO_{2+x} à 1400K issu de calculs en DFT+U, d'après [43]. Les I₂^X, I₄^X et I₅^C correspondent à des agrégats d'interstitiels d'oxygène.

FIGURE 1.6 – Diagramme de Brouwer de l'UO₂, prédit d'après les résultats expérimentaux (gauche) et déterminé à 1400K (droite) par calculs ab-initio.

TABLEAU 1.2 – Énergies de formation des défauts stœchiométriques et de migration des interstitiels d'oxygène et des lacunes (en eV), issues d'études expérimentales [34–40] et de modélisations ab-initio [43; 45–49] en GGA+U pour les défauts neutres et chargés.

	Énergie de formation			Énergie de migration		
	FP _O	FP _U	Sch.	O _I	V _O	V _U
Expérimentales	3,0-4,6	5,1-9,1	6,0-7,0	0,67-1,3	0,38-0,6	2,3-5,6
DFT défauts chargés	2,6-4,3	9,6-10,9	3,9-6,4	0,48	0,40	3,49
DFT défauts neutres	4,0-7,0	15,1-16,1	7,6-11,8	1,14	0,38	3,97-4,40

ment cités fournissent des énergies de migration de l'ordre de 1.0 eV pour l'interstitiel d'oxygène et de 0.5 eV pour la lacune d'oxygène. Ces résultats montrent que dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique, la contribution principale à la diffusion de l'oxygène provient de la migration des lacunes. Les travaux théoriques de Dorado *et al.* [45] en DFT+U ont permis de mettre en évidence que la migration de l'interstitiel était indirecte : l'interstitiel d'oxygène prend la place d'un atome d'oxygène sur site et ce dernier se déplace vers un site interstitiel voisin. Quant à la lacune, elle se déplace dans les directions $\langle 100 \rangle$. Les valeurs expérimentales des énergies de migration sont reportées dans le tableau 1.2 et comparées à celles obtenues en DFT+U dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA+U) pour des défauts neutres (O_I⁰ et V_O⁰) et chargés (O_I²⁻ et V_O²⁺) par Vathonne. [46].

Pour étudier le dioxyde d'uranium stœchiométrique, on peut considérer les défauts stœchiométriques élémentaires pouvant être construits à partir des défauts ponctuels : la paire de Frenkel d'oxygène FP_O = O_I + V_O, la paire de Frenkel d'uranium FP_U = U_I + V_U, le trio de Schottky Sch = V_U + 2V_O et le trio d'anti-schottky A – Sch = U_I + 2O_I. Les énergies de formation de ces défauts peuvent être calculées dans l'UO₂ stœchiométrique indépendamment du potentiel chimique de l'oxygène à partir des mesures de diffusion mentionnées. Pour obtenir ces énergies de formation, l'approximation la plus simple consiste à retrancher la plus faible barrière de migration calculée dans UO_{2±x} à l'énergie d'activation des défauts ponctuels obtenue dans l'oxyde stœchiométrique. Ces énergies de formation expérimentales ont été reportées par Vathonne *et al.* et sont indiquées dans le tableau 1.2. Ces énergies ont également été calculées par différents auteurs par la méthode DFT+U [43; 47–53]. Nous reportons celles obtenues en GGA+U dans le tableau 1.2 sur deux lignes séparées, suivant que celles-ci aient été calculées pour des défauts neutres séparés (par exemple pour la paire de Frenkel d'oxygène FP_O = O_I⁰ + V_O⁰) ou chargés séparés (FP_O = O_I²⁻ + V_O²⁺). On remarque que les défauts chargés séparés reproduisent mieux les énergies de formation expérimentales.

Résumé

Quelques propriétés générales du dioxyde d'uranium (UO_2) ont été rappelées. UO_2 cristallise selon la structure fluorine. Les liaisons entre atomes d'uranium et d'oxygène sont de nature iono-covalentes. Parce que les électrons des couches de valences de l'uranium sont fortement corrélés, UO_2 est un isolant de type Mott-Hubbard. Cela signifie que les transferts de charges ne s'effectuent qu'entre les cations uranium voisins. Un formalisme particulier, appelé DFT+U doit alors être adopté pour les calculs de structure électronique. Le comportement élastique du cristal est très anisotrope et ne respecte pas la relation de Cauchy. Le cristal est antiferromagnétique à basse température, paramagnétique à température ambiante et subit une transition de Bredig à haute température. Les défauts ponctuels pouvant se former dans UO_{2+x} (resp. UO_{2-x}) sont les interstitiels (resp. les lacunes) d'oxygène. Les mesures expérimentales de diffusion d'oxygène permettent de calculer les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels. Ces énergies sont rapportées dans le tableau 1.2. Les énergies calculées en DFT+U sont en bon accord avec les expériences, sauf pour l' UO_{2+x} : la DFT prédit dans ce cas des lacunes d'uranium plus stables que les interstitiels d'oxygène.

Summary

Some general properties of uranium dioxide (UO_2) have been reminded. UO_2 crystallizes under the fluorite structure. The bonding between uranium and oxygen atoms is iono-covalent. Because uranium valence electrons are strongly correlated, UO_2 is a Mott-Hubbard insulator. It means that charge transfers can only occur between nearby uranium cations. Consequently, a particular formalism called DFT+U has to be considered for electronic structure calculations. The crystal is very anisotropic elastically and violates Cauchy relation. It also is antiferromagnetic at a low temperature, paramagnetic at ambient temperature and undergoes a superionic transition at a high temperature. The point defects that can form in UO_{2+x} (resp. UO_{2-x}) are oxygen interstitials (resp. vacancies). Oxygen diffusion measurements allow the experimental determination of point defect formation and migration energies. These energies are reported on table 1.2. DFT+U computed energies are in good agreement with experimental ones, except for UO_{2+x} . In this case, DFT+U predicts uranium vacancies to be more stable than oxygen interstitials.

1.2 Plasticité des monocristaux d' UO_2

Nous cherchons dans cette section à fournir un état de l'art, tant sur le plan théorique qu'expérimental, des connaissances relatives à la déformation plastique du dioxyde d'uranium par le mouvement des dislocations. Nous revenons d'abord sur les notions de dislocations et la modélisation de leur mouvement. Nous présentons par la suite les résultats expérimentaux relatifs à la déformation plastique de monocristaux, puis étudions les structures de cœurs des dislocations avant de détailler les travaux effectués en simulation portant sur la mobilité des dislocations.

1.2.1 Déformation plastique des matériaux par le mouvement des dislocations

D'un point de vue théorique, la plasticité des cristaux se traduit à l'échelle atomique par le mouvement des dislocations. Nous définissons au préalable succinctement les éléments décrits dans cette section, puis revenons sur les mécanismes de glissement des dislocations.

Les dislocations sont des défauts linéaires qui peuvent être caractérisés par le déplacement qu'ils induisent dans le cristal, calculé en suivant un chemin autour de la ligne appelé circuit de Burgers. La différence de circuit de Burgers entre un cristal parfait et le cristal contenant une dislocation permet de définir le vecteur de Burgers de cette dislocation, noté \mathbf{b} . Le vecteur de Burgers est invariant le long de la ligne et est souvent égal au plus petit vecteur de périodicité du cristal. Une dislocation est aussi définie par son vecteur ligne. Le vecteur ligne correspond en un point à la direction tangente à la dislocation. Lorsqu'une dislocation est droite, son vecteur ligne est constant le long de la dislocation. Un circuit de Burgers et le vecteur de Burgers sont représentés schématiquement pour deux dislocations droites sur la figure 1.7.

Une dislocation droite dont le vecteur de Burgers est perpendiculaire à son vecteur ligne est dite "coin". Une dislocation coin est représentée sur la figure 1.7 (gauche). Celle-ci peut alors être définie uniquement par son vecteur de Burgers et son plan de glissement (le plan contenant le vecteur de Burgers et le vecteur ligne). On la note alors $\langle i j k \rangle \{ l m n \}$. $\langle i j k \rangle$ définit la famille de vecteurs équivalents cristallographiquement à laquelle appartient le vecteur de Burgers. $\{ l m n \}$ définit la famille de plans à laquelle appartient le plan de glissement. Lorsque le vecteur de Burgers et le vecteur ligne d'une dislocation droite sont colinéaires, ils définissent plusieurs plans de glissement et la dislocation est alors dite "vis". On peut alors la nommer de manière unique par son vecteur de Burgers. Une dislocation vis est représentée sur la figure 1.7 (droite). Lorsqu'elle n'est ni vis, ni coin, une dislocation est dite "mixte". Elle pourra alors être caractérisée par l'angle θ entre son vecteur ligne et son vecteur de Burgers. $\theta = 0^\circ$ pour une dislocation vis et $\theta = 90^\circ$ pour une dis-

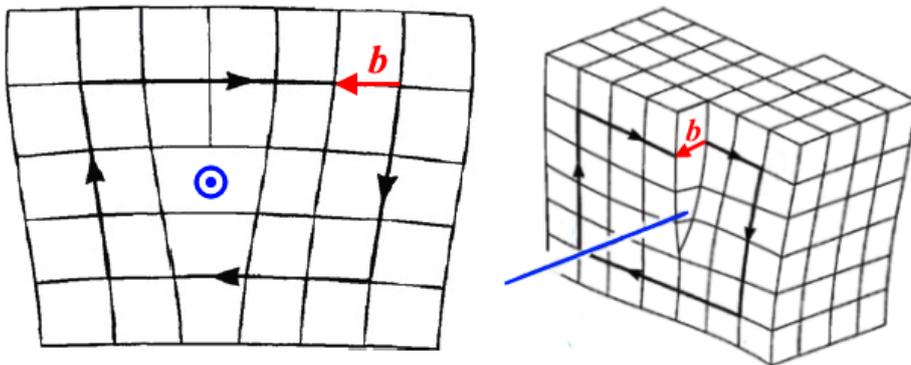


FIGURE 1.7 – Représentations schématiques de dislocations coin (gauche) et vis (droite). La ligne de dislocation est représentée en bleu. Le circuit de Burgers est en trait noir et le vecteur de Burgers est en rouge. La figure est inspirée de [54]

location coin. Dans toute cette partie et dans les chapitres 3 à 6, nous serons amenés à considérer les quatre dislocations suivantes : la vis $1/2\langle 110 \rangle$, la coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, la coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ et la coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$.

Le glissement des dislocations droites peut être modélisé par le mouvement d'une ligne traversant une surface d'énergie potentielle. Ce potentiel est appelé potentiel de Peierls. Une dislocation étant un défaut linéique (à une dimension), le potentiel de Peierls est homogène à une énergie linéique. La périodicité du cristal impose au potentiel de Peierls d'être périodique. On appelle vallée de Peierls le minimum de l'énergie potentielle de la dislocation. Lorsque ce minimum est atteint, la dislocation est dans son état le plus stable. Lors de son glissement, la dislocation passera par un maximum d'énergie potentielle appelé barrière de Peierls. Si l'on applique une contrainte externe de cisaillement sur la dislocation, le travail de la contrainte modifie le potentiel de Peierls et baisse la barrière de Peierls. Lorsque la contrainte atteint un certain seuil, la barrière de Peierls s'annule et la dislocation peut alors glisser jusqu'à atteindre un joint de grain ou une surface libre du cristal. Cette contrainte seuil est appelée contrainte de Peierls. Elle correspond à la contrainte critique à appliquer permettant de déplacer la dislocation à température nulle.

A température finie, les dislocations glissent à partir d'une contrainte inférieure à la contrainte de Peierls. Cependant, une ligne de dislocation ne peut pas se déplacer d'une vallée de Peierls à la suivante d'un seul mouvement. Puisque la barrière de Peierls est une énergie linéique, la franchir en une seule fois sur toute la longueur de la ligne par agitation thermique nécessiterait une énergie proportionnelle à la longueur de la ligne trop importante. Cette barrière peut cependant être franchie localement. La dislocation peut former des marches : un segment de la ligne réside dans une autre vallée de Peierls que le reste de la dislocation. On appelle cette marche un double décrochement, représenté sur la figure 1.8. Si la contrainte est au delà d'un certain seuil (inférieure à la contrainte de Peierls), le double décrochement pourra s'étendre et atteindre les extrémités de la dislocation. La dislocation se sera alors déplacée sur toute sa longueur de ligne et aura alors glissé d'un cran par ce processus. Ce mode de glissement nécessite de créer le double décrochement par agitation thermique. Ainsi, la contrainte de cisaillement critique pour activer le glissement dimi-

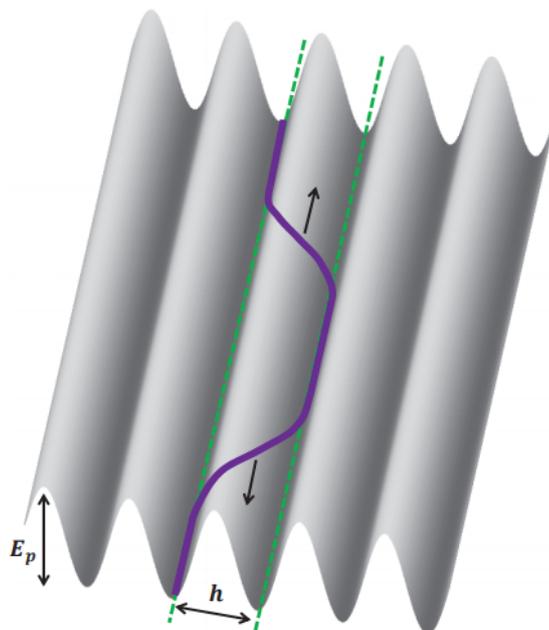


FIGURE 1.8 – Schéma d'un double décrochement de hauteur h sur un potentiel de Peierls de barrière E_p . Les vallées de Peierls sont en traits pointillés vert et la dislocation est en trait plein violet. La figure est inspirée de [55].

nue lorsque la température augmente. Ce mécanisme de déplacement est appelé mouvement par germination et extension de paires de décrochements. On le nomme également mécanisme de Peierls. Puisque la contrainte varie en fonction de la température, on dit que le régime est thermiquement activé. Nous expliquerons ce mécanisme de déformation plus en détail dans le chapitre 6 de ce manuscrit.

A plus haute température et à une contrainte proche de la contrainte de Peierls, la germination de décrochements est instantanée et donc les dislocations devraient glisser sans effort par application d'une contrainte. Les dislocations sont en réalité freinées par les phonons du cristal [56]. La contrainte critique ne dépend pas de la température lorsque ce mécanisme se produit. On parle alors d'un régime athermique. Ensuite, si les deux mécanismes cités plus hauts permettent de caractériser le mouvement de dislocations dans des cristaux parfaits (mis à part la présence de la dislocation considérée), le mouvement des dislocations est plus complexe dans des matériaux comportant d'autres défauts. Les dislocations peuvent interagir avec les défauts ponctuels ou les amas de défauts ponctuels. Ces derniers vont souvent freiner les dislocations et modifier la forme de leur ligne. De plus, si la contrainte appliquée est grande, la densité des dislocations sera plus importante et ces dernières pourront alors interagir entre elles. Leur mouvement en sera donc altéré. Tous ces éléments peuvent donc venir modifier de façon non triviale la contrainte de cisaillement critique nécessaire à l'activation du glissement des dislocations. Elle pourra présenter des minima ou des maxima locaux. L'évolution de la contrainte critique peut alors aussi être athermique, bien que le régime de freinage par les phonons du cristal décrit plus haut ne soit pas atteint.

Nous avons vu plus haut que les dislocations coin ne peuvent glisser que dans un seul plan. Rien ne garantit que ces dislocations glissent à la même contrainte critique et bien souvent, les contraintes critiques dans les différents plans de glissement sont différentes. On parle alors d'anisotropie de glissement des dislocations. Si une contrainte de cisaillement quelconque est appliquée, la projection dans le plan de glissement du seuil de la contrainte (à partir de laquelle le glissement est activé dans ce plan) est alors appelée contrainte de cisaillement critique résolue dans le plan de glissement et est notée CRSS (*Critical Resolved Shear Stress*). Les CRSS sont les grandeurs mesurées expérimentalement pour caractériser la déformation plastique de monocristaux.

Les dislocations coin peuvent également se déplacer en dehors de leurs plans de glissement par un phénomène de montée. La montée des dislocations ne conserve pas la quantité de matière au cours du mouvement. Ce mouvement ne peut se produire que par diffusion de défauts ponctuels vers le cœur de la dislocation, et sera donc thermiquement activé, comme le glissement par germination et extension de paires de décrochements.

Les dislocations créent des contraintes internes dans le matériau et déforment donc le cristal. A proximité des dislocations, ces déformations seront caractérisées par les déplacements atomiques au cœur de la dislocation. On parle de déformation plastique. Loin du cœur, les déformations pourront être modélisées dans le cadre de l'élasticité linéaire. On peut décrire l'impact de la présence d'une dislocation dans un cristal par l'énergie de ligne de cette dernière. Celle-ci correspond à l'excès d'énergie contenue dans un cylindre autour de la dislocation. Cette énergie croît logarithmiquement en fonction du rayon du cylindre considéré. Nous reviendrons sur l'énergie de ligne d'une dislocation dans le chapitre 4. Les structures de cœur peuvent être particulières suivant l'extension spatiale des déformations plastiques. Un cœur peut être compact si ces déformations sont limitées ou étendu si elle sont plus importantes. Le cœur peut également être dissocié. La dislocation se décompose alors en deux dislocations partielles dans le plan de glissement séparées par une bande de faute d'empilement.

1.2.2 Études expérimentales des mécanismes de déformation plastique

Les premières études de la déformation plastique du dioxyde d'uranium datent de 1960. Rapport *et al.* [1] ont réalisé des essais de compressions de monocristaux pour différentes orien-

tation et à des températures comprises entre 700°C et 1900°C. Ils ont pu mettre en évidence que les monocristaux de dioxyde d'uranium se déforment plastiquement par le glissement de dislocations dans les plans cristallographiques principaux {100}, {110} et {111} (voir figure 1.2). Bien que les plans les plus denses dans la structure fluorine soient les plans {111} (comme dans les métaux de structure c.f.c), ils ont observé à toutes les températures que le glissement se produisait plus facilement dans les plans {100}. Ashbee *et al.* [57] ont montré que le vecteur de Burgers des dislocations était le vecteur $1/2\langle 110 \rangle$, c'est-à-dire le plus petit vecteur de périodicité de la maille fluorine. Ces observations ont pu être réalisées dans d'autres cristaux de structure fluorine (CaF_2 , BaF_2 et SrF_2 [3]). Seule l'étude de Byron *et al.* [58] conclut que le glissement principal ne se produit pas dans les plans {100} mais dans les plans {110}. Les dislocations observées ne sont pas dissociées. Seuls Alamo *et al.* [59] font état de dislocations dissociées. Cependant, ils remettent en cause la stœchiométrie dans leur échantillon d' UO_2 .

Yust *et al.* [2] ont déformé des monocristaux pour activer un seul des plans {100} entre 550°C et 1360°C. Ils ont pu observer les structures de dislocations à différentes températures et déformations appliquées. Aux plus faibles déformations, la structure est principalement composée de boucles de dislocations dipolaires à caractère coin orientées dans les directions $\langle 100 \rangle$. A plus forte déformation, des lignes à caractère mixte sont visibles. Des boucles dipolaires orientées dans les directions $\langle 110 \rangle$ sont également observées. Ces observations ont été confirmées par Alamo *et al.* avec une procédure expérimentale similaire [59]. Les réseaux de dislocations complexes observés n'ont pas permis de préciser le mécanisme de glissement de ces dislocations, même s'il a permis de montrer que les dislocations vis étaient plus mobiles que les dislocations à caractère coin. Yust *et al.* [2] ont suggéré que des mécanismes liés à des interactions électrostatiques entre dislocations chargées puissent intervenir. Sawbridge *et al.* [60] ont confirmé la plus grande mobilité des dislocations vis dans les plans {100} à haute température (1630°C).

On peut également mentionner que Yust *et al.* [61] ont étudié en microscopie les déformations plastiques intra-granulaires dans des polycristaux en fonction de la température. Comme dans les monocristaux, ils observent que le plan de glissement principal est le plan {100} à basse température. Cependant, à haute température, leur analyse de l'évolution des joints de grains leur permet de conclure que la montée des dislocations est activée avant le glissement dans les plans {110} et {111}. A l'échelle macroscopique, l'étude de Canon *et al.* [62] montre que les polycristaux ne se déforment plastiquement qu'à haute température, au delà de la transition fragile-ductile (à partir de 1200°C) et que cette température variait peu avec la taille des grains. Ils montrent cependant que celle-ci varie avec la vitesse de déformation.

La contrainte de cisaillement critique résolue dans le plan de glissement (CRSS) a pu être déterminée pour le plan de glissement principal {100} en fonction de la température [2; 3; 60]. Les résultats de ces différentes études sont compilés sur la figure 1.9. Ces études montrent que la CRSS décroît en température entre 550°C et 900°C environ. Au delà de 900°C, Yust *et al.* [2] observent une remontée de la contrainte critique. Cependant, les autres études montrent que la contrainte critique a plutôt tendance à stagner. Lefebvre *et al.* [3] ont également pu observer un minimum de la CRSS vers 900°C dans de l'oxyde sous-stœchiométrique $\text{UO}_{1.998}$. Ils en ont donc conclu que certains échantillons de Yust *et al.* [2] n'étaient pas stœchiométriques et que cet accroissement de la contrainte à partir de 900°C pouvait être causée par l'interaction entre les dislocations et les lacunes d'oxygène. Yust *et al.* [2] ont également pu estimer leurs vitesses dans la gamme de température et de contrainte qu'ils ont étudiée à partir de leur mesure de densité de dislocations. Celles-ci sont de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} m.s⁻¹.

La CRSS a également pu être calculée pour le glissement dans les plans {110} par différents auteurs [3; 58; 60; 64]. Celle-ci est environ deux à trois fois supérieure à la CRSS des plans {100}. Par exemple à 1630°C, Sawbridge *et al.* [60] déterminent une contrainte de 66 MPa dans les plans {110} contre 25 MPa dans les plans {100}. De plus, la contrainte diminue fortement dans ces plans dans les gammes de températures étudiées. D'après ce constat, les auteurs cités plus haut suggèrent que le glissement dans les plans {110} se produit par un mécanisme de Peierls (décrit dans

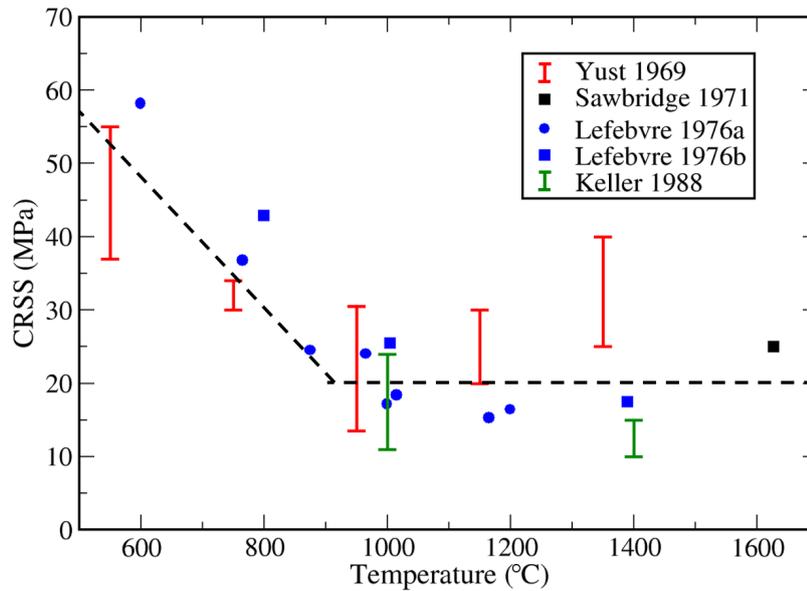


FIGURE 1.9 – Valeurs expérimentales de la contrainte critique résolue (CRSS) dans les plans de glissement {100} [2; 3; 60; 63]. Les intervalles reportés correspondent aux valeurs maximales et minimales de la CRSS calculées par Yust *et al.* [2]. Les deux séries de données de Lefebvre *et al.* [3] correspondent à des mesures effectuées sur des échantillons cylindriques (ronds) et parallélépipédiques (carrés).

la section précédente). Dans les plans {111}, plusieurs auteurs observent des dislocations formant des ondelettes. Ces observations sont en accord avec un mouvement dans les plans {111} se produisant par un glissement dévié dans les plans {100} et {110}.

Dans le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique, Keller *et al.* [4; 63; 65]. ont montré un comportement plastique bien différent de celui de l'oxyde stœchiométrique. A basse température et forte sur-stœchiométrie, le plan de glissement principal est {111}. Dans ces plans, les dislocations coin sont plus mobiles, donc le mouvement est contrôlé par les dislocations vis. Le plan {100} redevient le plan de glissement principal uniquement à haute température et à faible sur-stœchiométrie. Dans les autres gammes de température et de stœchiométrie, le glissement peut se produire dans des plans intermédiaires par glissement dévié des plans {100} et {111}. Keller *et al.* ont également pu déterminer la CRSS pour ces deux systèmes de glissement et ont montré que celle-ci ne variait pas en fonction de la stœchiométrie dans les plans {100}, mais qu'elle diminuait fortement avec cette dernière dans les plans {111}. Ainsi, la sur-stœchiométrie et donc les interstitiels d'oxygène ont un impact important sur le mouvement des dislocations dans les plans {111} et par conséquent sur la déformation plastique à l'échelle macroscopique des monocristaux d'oxyde d'uranium. On peut noter que les CRSS de Keller *et al.* obtenues pour de l'oxyde faiblement sur-stœchiométrique (UO_{2+x} à $x \leq 10^{-4}$) et à des températures où le glissement s'effectue principalement dans les plans {100} sont reportées sur la figure 1.9.

1.2.3 Les structures de cœur des dislocations

Les configurations atomiques au cœur des dislocations ont une influence sur le mouvement des dislocations et leur interaction. Expérimentalement, les seules indications que l'on peut obtenir sur la structure de cœur des dislocations sont les observations de dissociation de ces dislocations. Comme indiqué dans la partie précédente, ces dissociations n'ont été observées qu'une seule fois dans UO_2 et peuvent provenir d'un écart à la stœchiométrie. En simulation, Fossati *et al.* [9] ont pu observer la dissociation sur une largeur d'environ 5 fois le vecteur de Burgers de dislocations coin glissant dans les plans {111}. D'un point de vue théorique, la largeur de dissociation d'une dislocation peut être déterminée par le calcul de l'énergie de la faute d'empilement (qui doit

être stable) séparant les deux dislocations partielles formant la dislocation dissociée.

Les seules fautes d'empilement qui ont pu être mises en évidence expérimentalement (mais pas en tant que dislocations dissociées) sont les fautes de vecteur de Burgers $1/6\langle 211 \rangle$ dans les plans $\{111\}$ [57]. Ces fautes se présentent sous des formes analogues à celles observées dans les métaux c.f.c. (boucles de Frank, tétraèdres de faute d'empilement). Par des considérations géométriques, trois configurations atomiques ont été proposées pour ces fautes [57; 66], suivant que l'on cisaille le cristal dans les plans $\{111\}$ entre deux plans d'atomes d'oxygène, entre un plan d'oxygène et un plan d'uranium ou par un processus particulier appelé cisaillement synchrone. Ce procédé consiste à cisailer le cristal sur deux plans O-U et U-O consécutifs plutôt qu'entre deux plans. Les calculs d'énergie de ces fautes d'empilement en potentiel empirique montrent que la faute obtenue par cisaillement synchrone est la plus stable [67] et permet d'expliquer la possible formation de boucles de Frank sous irradiation dans UO_2 [68].

Des calculs d'énergie de fautes d'empilement ont pu être réalisés avec différents potentiels empiriques dans les trois plans cristallographiques principaux par Fossati *et al.* [30] et Skelton *et al.* [69]. Les énergies obtenues par ces auteurs sont très élevées et les distances maximales de dissociation, déduites de ces résultats sont faibles (de l'ordre de la norme du vecteur de Burgers). Ces travaux confirment donc que les dislocations ne peuvent se dissocier, en accord avec les observations expérimentales détaillées dans la partie précédente. Il est également important de noter que le calcul d'énergies de fautes d'empilements permet, dans le cadre du modèle de Peierls-Nabarro [56] d'obtenir des informations sur l'extension des cœurs et les scissions critiques à température nulle. Nous reviendrons dans la partie suivante sur les travaux de Skelton *et al.* [69] qui ont été effectués par cette approche dans UO_2 .

Les configurations de cœur des dislocations ne sont pas accessibles expérimentalement. Dans un premier temps, des configurations de cœurs ont été proposées à partir de considérations purement géométriques au siècle dernier. Amelinckx et Evans *et al.* [70; 71] ont d'abord proposé des structures de cœur non-stœchiométriques pour les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$. Ces structures supposément chargées ont été écartées, car une dislocation chargée créerait un champ électrostatique important [72]. Ashbee *et al.*, Brantley *et al.* et Blank *et al.* [72–74] ont proposé des structures stœchiométriques pour ces même cœurs de dislocations. Evans *et al.* ont également imaginé une structure de cœur pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$. Enfin, Keller *et al.* ont proposé deux structures de cœurs pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$.

Bien que ces structures de cœurs de dislocations coin ne soient que des représentations mentales, celles-ci mettent en évidence la complexité de la structure fluorine selon certaines orientations et les caractéristiques des cœurs de dislocations. Dans un souci de clarté, nous avons redessiné ces différents cœurs, et ce pour plusieurs raisons. Les représentations initiales faites par les auteurs cités précédemment sont peu lisibles et dessinées à la main. Fossati a schématisé ces cœurs au cours de sa thèse, [75], mais il a représenté des colonnes atomiques n'ayant pas les mêmes coordonnées hors du plan de visualisation avec les mêmes symboles. Il a de plus omis les cœurs de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$.

Nous avons dessiné les cœurs coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ sur la figure 1.10. Les cœurs d'Ashbee 1.10a et de Blank 1.10c sont asymétriques par rapport au plan perpendiculaire à la direction du vecteur de Burgers (plan vertical sur la figure). Le cœur de Brantley 1.10b est symétrique par rapport à ce plan. On peut noter également que le cœur de Blank à une périodicité dans la direction de la ligne de la dislocation qui est doublée par rapport aux deux autres cœurs. Les cœurs non-stœchiométriques d'Amelinckx [70] et d'Evans *et al.* [71] sont similaires au cœur de Blank, suivant que la colonne atomique d'uranium représentée en bleu clair sur le cœur de Blank soit supprimée ou complétée. Les structures de cœur des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ et $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ sont représentées sur la figure 1.11. Le cœur d'Evans pour la coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$, représenté sur la sous-figure 1.11a est asymétrique. Les deux cœurs de Keller correspondent aux sous-figures 1.11b et 1.11c. On peut remarquer que le premier cœur est symétrique et que le second est asymétrique.

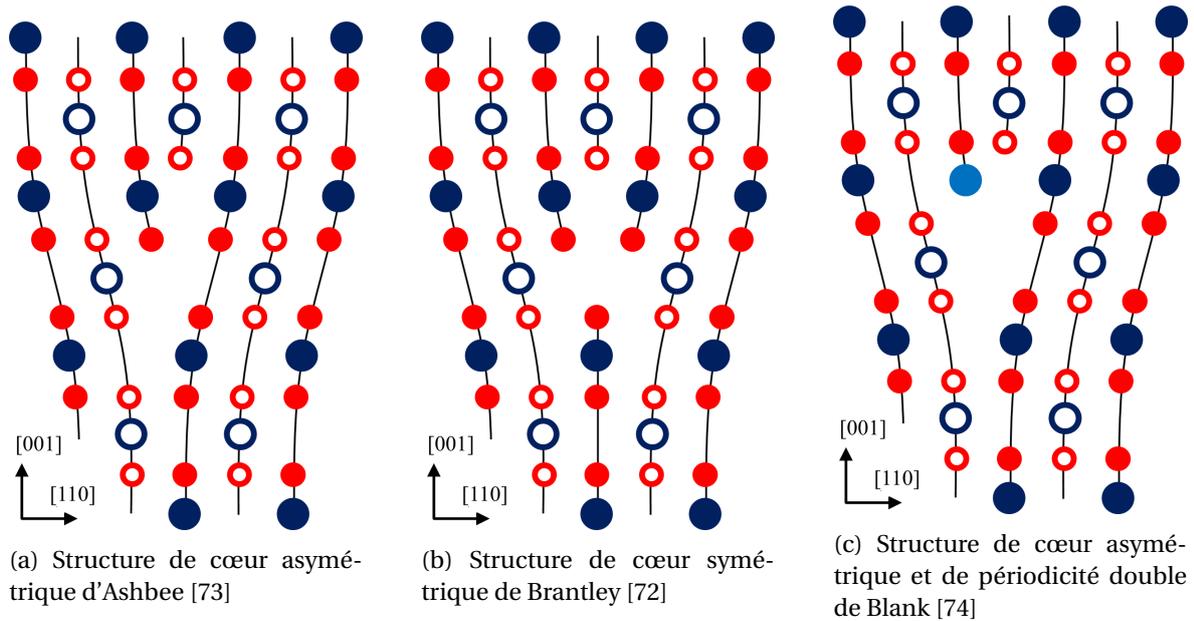


FIGURE 1.10 – Structures de cœur stœchiométriques de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$. Les colonnes atomiques d'uranium sont représentées en bleu et celles des atomes d'oxygène sont représentées en rouge. Les cercles pleins et vides correspondent à des colonnes atomiques qui n'occupent pas les mêmes positions le long de l'axe perpendiculaire au plan de la figure. Les atomes d'uranium représentés en bleu clair sur le cœur de Blank n'occupent qu'un site sur deux par rapport aux atomes en bleu foncé.

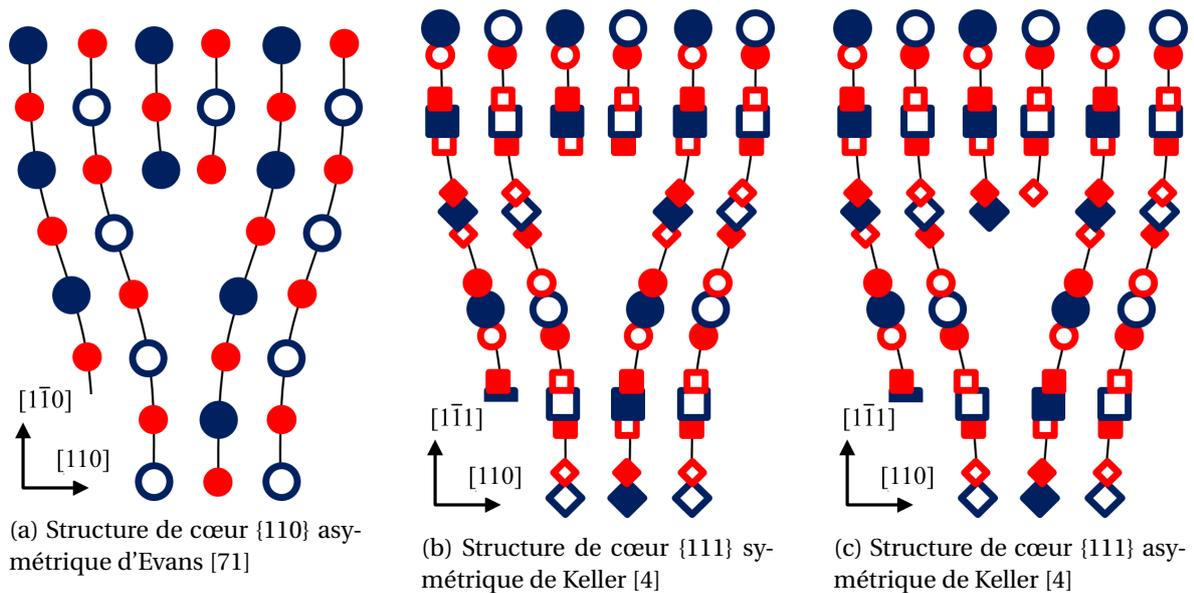


FIGURE 1.11 – Structures de cœur stœchiométriques de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle \{110\}$ et $1/2\langle 110 \rangle \{111\}$. Les colonnes atomiques d'uranium sont représentées en bleu et celles des atomes d'oxygène sont représentées en rouge. Les différents symboles correspondent à des colonnes atomiques qui n'occupent pas les mêmes positions le long de l'axe perpendiculaire au plan de la figure.

Murphy *et al.* [76] ont modélisé les structures de cœur des dislocations avec différents potentiels empiriques à 0K et ont observé pour les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ qu'elles étaient semblables soit au cœur d'Ashbee, soit au cœur de Brantley avec la plupart des potentiels. Des cœurs de Brantley ont également été observés par Fossati *et al.* [9] et par Galvin *et al.* [77] en dynamique moléculaire. Murphy *et al.* [76] ont également pu observer des configurations asymétriques à 0K similaires au cœur d'Evans pour la coin $1/2\langle 110 \rangle \{110\}$. Cependant, pour la même dislocation, des structures de cœur différentes qui semblent symétriques ont pu être obtenues par Fossati *et al.* [9]

et par Deng *et al.* [78] en dynamique moléculaire. Ces résultats montrent l'importance de la relaxation des positions au cœur des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ en dynamique moléculaire. Néanmoins, ces structures n'ont pas été discutées. Des structures de cœur pour la coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ obtenues en dynamique moléculaire ont été reportées par Fossati *et al.* [9] et par Galvin *et al.* [77]. Si la structure de Galvin est semblable au cœur symétrique de Keller, celle observée par Fossati à 300K semble différente. Galvin *et al.* ont également montré une structure de cœur pour la dislocation vis. Celle-ci semble étendue dans les plans $\{100\}$.

1.2.4 Énergie et mouvement des dislocations dans l' UO_2

Les études de modélisation des dislocations sont assez récentes et donc peu nombreuses. Ces études se sont axées sur plusieurs points : le calcul de l'énergie de ligne des dislocations [79; 80], l'étude du transport thermique [78] ou de la diffusion d'espèces chimiques [76; 77; 81] assistée par les dislocations et l'étude du mouvement des dislocations [9; 10; 69; 79]. Il est important de noter que toutes les études en simulation ont été réalisées en potentiels empiriques. Les modélisations ab-initio de dislocations ne sont pas encore possible dans UO_2 .

Nous discutons d'abord brièvement des études portant sur les énergies de ligne et la diffusion assistée. Murphy *et al.* [76] ont montré que l'ordre de stabilité des dislocations pour un rayon de 3 à 4 nm est le même avec différents potentiels empiriques et que les dislocations vis sont les plus stables. Cependant, le rayon de cœur choisi est élevé et les énergies mesurées par Murphy *et al.* dépendent principalement de la contribution élastique à l'énergie de ligne. Or, la dislocation vis déforme moins le cristal d'un point de vue élastique que les dislocations coins. On peut donc s'attendre à ce que son énergie de ligne soit plus faible lorsque le rayon de cœur est grand. Skelton *et al.* [69] ont calculé ces énergies de cœur à une distance de quelques Angströms à partir d'un modèle de Peierls-Nabarro (modélisation continue des cœurs de dislocation) pour différents potentiels empiriques. Ils ont pu déterminer que les énergies des dislocations vis étaient plus élevées que celles des dislocations coin. Ainsi, la contribution plastique modifie l'ordre de stabilité des cœurs de dislocation à faible distance. Les études portant sur la diffusion d'espèces chimiques (uranium [80], oxygène [80], hélium [77] et certains produits de fission [81]) ont montré que la diffusion était accélérée par la présence d'une dislocation. Dans un rayon de 15 à 20 Å autour du cœur de la dislocation, la diffusion de ces espèces est plus importante que dans le cristal parfait. Ces études mettent donc en évidence que le choix d'un rayon de 15 à 20 Å semble pertinent pour le calcul des énergies de cœur des dislocations.

Plusieurs études ont abordé le mouvement de dislocations en potentiels empiriques. Parfitt *et al.* ont étudié à contrainte et à température nulle les mécanismes de glissement des dislocations coins dans les trois plans de glissement principaux par la méthode NEB. Ils ont déterminé pour chaque dislocation la barrière d'énergie associée à son déplacement sur une distance égale à un vecteur de Burgers dans le plan de glissement. Ils ont montré que cette barrière d'énergie était plus faible pour le glissement dans le plan $\{100\}$. Ils ont également identifié deux mécanismes possibles de glissement dans le plan $\{100\}$ et en ont retenu un de plus faible énergie. Leurs résultats sont qualitativement en accord avec le comportement plastique de l' UO_2 à faible température (le plan $\{100\}$ est le plan de glissement principal). Cependant, leur étude se limite à une température nulle et ne peut donc pas se comparer quantitativement aux résultats expérimentaux à température finie. De plus, ils auraient pu calculer la contrainte de Peierls dans les différents plans à partir de leurs calculs de barrière de Peierls, mais ne l'ont pas fait. On peut également ajouter que les mécanismes de glissement qu'ils ont présenté pour la dislocation coin $\{100\}$ ne sont pas clairement identifiables dans leur article car il sont présentés uniquement dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne de la dislocation (même plan que sur la figure 1.10).

Fossati *et al.* [9] ont modélisé en dynamique moléculaire le comportement des dislocations coin en température et à taux de déformation constant. Ils ont pu calculer la CRSS en fonction de la température dans les trois plans de glissement $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Leurs résultats sont présen-

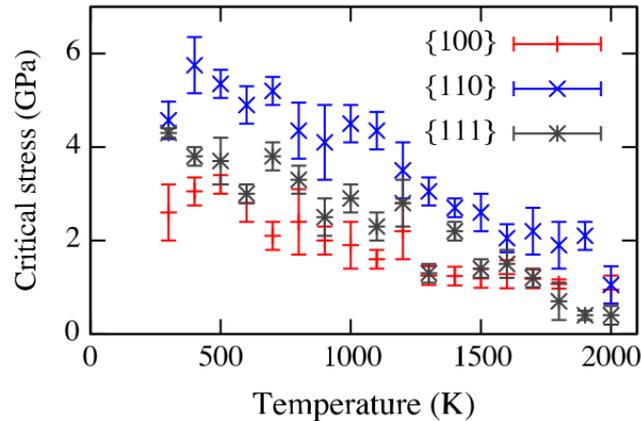


FIGURE 1.12 – Contraintes de cisaillement critiques des dislocations calculées en dynamique moléculaire à taux de déformation constant (10^8s^{-1}) dans les trois plans de glissement principaux. D'après Fossati *et al.* [9].

tés en figure 1.12. Ils montrent que la contrainte critique est la plus faible dans les plans {100} et diminue avec la température. Ils observent également qu'à haute température la contrainte devient plus faible dans les plans {111}. Ces résultats sont en accord avec l'activation d'autres plans de glissement à plus haute température observée sur les monocristaux. Cependant, les contraintes critiques obtenues sont de deux ordres de grandeur supérieures aux CRSS expérimentales. L'un des éléments permettant d'expliquer ce point est la vitesse de déformation appliquée au cours de ces simulations. Celle-ci est égale à 10^8s^{-1} alors qu'elle est de l'ordre de 10^{-2}s^{-1} expérimentalement. Ces vitesses élevées sont inhérentes à la méthode de simulation choisie, la dynamique moléculaire, qui est limitée à des temps de simulations de l'ordre de quelques nanosecondes. Cependant, nous avons vu dans la section 1.2.2 que la limite de déformation plastique dépendait de la vitesse de déformation [62].

Skelton *et al.* ont déterminé par une modélisation de type Peierls-Nabarro les contraintes de cisaillement critiques à 0K pour les dislocations à caractère coin et vis dans les trois plans de glissements pour différents potentiels empiriques. Leurs contraintes calculées sont élevées (plusieurs GPa voire dizaines de GPa), mais celles-ci sont plus faibles dans les plans {100} (quelques GPa) et confirment que les plans de glissement principaux sont bien les plans {100}. Cependant, dans cette famille de plans et pour tous les potentiels empiriques qu'ils ont étudié, la contrainte critique de la dislocation vis est plus importante que celle de la dislocation coin. Ce constat va à l'encontre des observations expérimentales qui font état de dislocations vis plus mobiles dans le plan de glissement principal.

Lunev *et al.* [10] ont étudié plus en détail le glissement des dislocations coin dans les plans {100}. Ils ont modélisé en dynamique moléculaire leur comportement en température, non pas en fixant le taux de déformation, mais en fixant la contrainte appliquée. Cette procédure leur permet d'étudier le mouvement des dislocations dans un régime stationnaire et d'en déduire les vitesses de dislocations en fonction de la contrainte et de la température. Ils ont également pu observer le mouvement des dislocations à de faibles contraintes (100MPa) par un mécanisme de formation et d'extension de paires de décrochements (la dislocation se déplace en formant une marche qui va s'étendre sous l'effet de la contrainte). Ils ont modélisé ce mécanisme de mouvement pour déterminer les vitesses des dislocations en dehors de leur gamme d'étude par dynamique moléculaire. L'ordre de grandeur des vitesses qu'ils obtiennent est comparable à celui des vitesses expérimentales estimé par Yust *et al.* [2]. Lunev *et al.* n'ont cependant pas déterminé la CRSS en fonction de la température. De plus, la longueur des dislocations simulées en dynamique moléculaire est faible (quelques nm, alors que leur longueurs sont de l'ordre du μm expérimentalement) et les temps de simulations sont courts (quelques ns). Ces limitations ne permettent pas de simuler le mouvement des dislocations à des faibles contraintes, lorsque les phénomènes déclenchant leur glissement sont des événements rares.

Résumé

Après une brève description des dislocations et des concepts permettant de décrire leur mouvement, nous avons revu les études expérimentales relatives à la déformation plastique de monocristaux d'UO₂. Les plans de glissements principaux sont les plans {100} à basse température et sont caractérisés par une plus grande mobilité des dislocations vis. Les plans {110} et {111} deviennent actifs à plus haute température. La CRSS dans les plans {100} décroît entre 550°C et 900°C, de 60 MPa à 20 MPa, puis semble être constante au delà de 900°C. Les dislocations ne se dissocient pas dans l'UO₂, bien que des structures stables de fautes d'empilements soient observées dans d'autres circonstances. Différentes structures de cœur stœchiométriques ont été proposées pour les dislocations coin et sont dessinées sur les figures 1.10 et 1.11. Des structures de cœur différentes semblent émerger des simulations en dynamique moléculaire. Des travaux de modélisation utilisant différentes méthodes (calculs NEB de chemins de glissement des dislocations [79], dislocations en dynamique moléculaire à taux de déformation constant [9], modélisation Peierls-Nabarro à partir de calculs de fautes d'empilement [69]) ont permis de retrouver le plan de glissement principal {100}. Une étude en dynamique moléculaire à scission constante a permis de mettre en évidence un mécanisme de formation de paires de décrochements à basse température dans le plan de glissement principal [10]. Cependant, ces études n'ont pas permis une description quantitative des déformations plastiques à basse température.

Summary

We briefly described dislocations and mechanisms for dislocation motion in an introductory section. Then we reviewed the experimental studies that characterized the plastic behaviour of UO₂ single crystals. At low temperatures, the main glide planes in UO₂ are {100} planes, in which screw dislocations glide faster. {110} and {111} planes become active at higher temperatures. The CRSS in {100} planes decreases between 550°C and 900°C from about 60 MPa to 20 MPa and seems constant above 900°C. No dislocation dissociations are observed, even if stable stacking faults in {111} planes have been evidenced in other circumstances. Several edge dislocations core structures have been proposed and are drawn on figures 1.10 and 1.11. It seems that different core structures have been seen with molecular dynamics simulations. Various simulation methods (NEB calculations of glide paths [79], molecular dynamics at constant strain rate [9] and Peierls-Nabarro modelling from stacking faults calculations [69]) found the same main glide plane as in experiments. With molecular dynamics at constant shear stress, it has been found that dislocations in the main glide plane move at low temperatures with a kink pair nucleation mechanism [10]. However, these studies have not lead to a quantitative description of the plastic behaviour of single UO₂ crystals at low temperatures.

1.3 Le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique

Dans cette partie, nous reviendrons sur le diagramme de phase de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique UO_{2+x} . Après une brève description de ce diagramme, nous verrons les structures cristallines de la phase U_4O_{9-y} puis nous nous concentrerons sur le domaine compris entre UO_2 et U_4O_9 , dans lequel la phase U_4O_{9-y} précipite à basse température, alors qu'à haute température, la phase UO_{2+x} est composée d'interstitiels d'oxygènes formant des agrégats. Nous passons en revue les structures possibles des agrégats pouvant se former dans UO_{2+x} .

1.3.1 Le diagramme de phase des oxydes d'uranium de structure fluorine

L'étude du dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique présente un intérêt majeur pour la problématique de l'entreposage du combustible. En effet, UO_2 n'est pas stable thermodynamiquement à pression ambiante et s'oxyde. Lors de son oxydation, plusieurs phases intermédiaires modifiant peu la structure cristalline initiale fluorine (U_4O_9 , U_3O_7) précipitent. A un stade d'oxydation plus avancé, la phase U_3O_8 , qui est stable thermodynamiquement mais n'est plus assimilable à la structure fluorine se forme. La précipitation de cette dernière provoque une dilatation du combustible qui n'est pas souhaitée lors de son entreposage.

Le diagramme de phase du système U-O dans la gamme de formation des oxydes de structure fluorine à été étudié par différents auteurs [33; 82; 83]. Nous présentons en figure 1.13 celui déterminé par Higgs *et al.* [33]. Les différents points sur ce diagramme correspondent aux études expérimentales de limites de phases.

La particularité de ce domaine du diagramme de phase d' UO_{2+x} (dans le domaine $1,9 < \text{O/U} < 2,4$) est la présence de phases ayant un point commun avec la structure fluorine (phase désor-

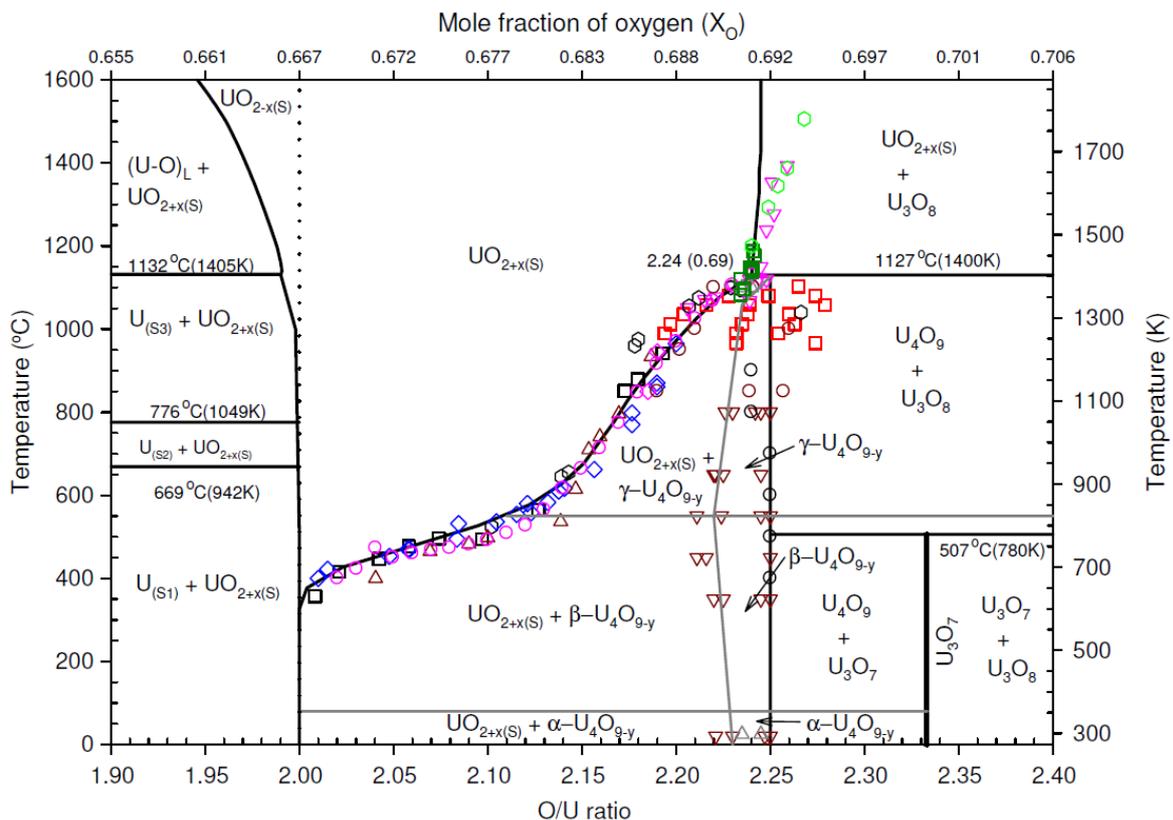


FIGURE 1.13 – Diagramme de phase de l'oxyde d'uranium en fonction du ratio O/U et de la température, dans la gamme de stœchiométrie où des composés de structures dérivées de la fluorine apparaissent. D'après Higgs *et al.* [33].

donnée UO_{2+x} et phases ordonnées U_4O_9 et U_3O_7) : le sous-réseau cubique à face centrées de l'uranium. En effet, les diffractogrammes de ces phases présentent les pics principaux de la structure fluorine, provenant du sous-réseau uranium. Un autre élément notable de l' UO_{2+x} est l'évolution de son volume en fonction de la stœchiométrie : plus on insère d'oxygène dans la structure fluorine (donc lorsque x augmente), plus la maille cristalline se contracte. Ce phénomène peut s'expliquer par les propriétés électroniques de l' UO_2 : les anions d'oxygène insérés vont être compensés pour préserver la charge par des cations d'uranium U^{5+} ou U^{6+} . Ces cations à la charge plus élevée que ceux de l'oxyde stœchiométrique (U^{4+}) vont former des liaisons plus courtes avec les atomes d'oxygène et faire contracter la cellule.

La phase UO_{2+x} présente à haute température et qui coexiste avec U_4O_9 à basse température pour $2,0 < \text{O}/\text{U} < 2,22$ est désordonnée : elle est constituée d'interstitiels d'oxygène dissous dans une matrice fluorine (nous avons vu dans la section 1.1.4 de ce chapitre que les interstitiels d'oxygène étaient plus stables que les lacunes d'uranium en sur-stœchiométrie). À basse température, des phases ordonnées sont observées. La phase ordonnée U_4O_9 est stable dans la gamme de stœchiométrie $2,22 < \text{O}/\text{U} < 2,25$. Ces valeurs correspondent à une gamme sous-stœchiométrique d' U_4O_9 que l'on nomme U_4O_{9-y} . U_4O_{9-y} est stable jusqu'à une température de 1400K. Différents polymorphes de cette phase ont été observés à différentes températures. Nous reviendrons sur ceux-ci dans la section suivante. De plus, la phase U_4O_{9-y} précipite dans UO_2 entre $2,00 < \text{O}/\text{U} < 2,22$. Dans son domaine de coexistence avec la phase UO_{2+x} , U_4O_{9-y} se dissout à une température inférieure à celle observée dans le domaine monophasé. Elle est de l'ordre de 400°C aux faibles sur-stœchiométries et augmente avec celle-ci. On peut noter une rupture de pente de la limite de solubilité de U_4O_{9-y} en fonction de la température pour un ratio $\text{O}/\text{U} \approx 2,14$. À des plus fortes stœchiométries ($2,25 < \text{O}/\text{U} < 2,33$), la phase U_4O_9 coexiste avec la phase U_3O_7 à basse température. Enfin, la phase U_3O_7 peut être observée à basse température jusqu'à un rapport $\text{O}/\text{U} = 2,40$.

La phase U_3O_8 apparaissant aux ratios O/U plus élevés n'est pas dérivée de la fluorine. Elle cristallise dans une structure orthorhombique ordonnée en couches (une alternance de plans mixtes uranium/oxygène et de plans d'oxygène). Celle-ci est structurellement différente des phases fluorines et également moins dense que celles-ci. Bien que cette structure soit différente des phases fluorine, Desgranges *et al.* suggèrent qu'elle puisse se former à partir d' U_4O_9 ou U_3O_7 par transformation de phase displacive [84; 85]. On peut noter qu'une phase U_3O_8 de sous-structure fluorine se formant à des pressions supérieures à 8 GPa a été identifiée par Zhang *et al.* [86].

La détermination des phases dérivées de la fluorine dans l'oxyde d'uranium n'est pas aisée. L'analyse en diffraction des rayons X ne permet d'obtenir que très peu d'informations sur le sous-réseau d'oxygène. La diffraction des neutrons, ainsi que d'autres techniques telles que la spectroscopie Raman, l'analyse par faisceaux d'ions canalisés ou la spectroscopie d'absorption des rayons X sont les méthodes le plus souvent utilisées dans les travaux cités dans les sections suivantes.

Il est important de noter que, dans la littérature, les appellations des différentes phases ordonnées ou désordonnées varient. Par exemple, UO_{2+x} peut très bien désigner suivant les travaux la phase sur-stœchiométrique désordonnée à haute température, le domaine biphasé $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$, ou bien tous les composés monophasés ou polyphasés pouvant se former jusqu'à des ratios O/U élevés. Nous précisons dans les sections suivantes dans quel domaine du diagramme de phase nous nous situons.

1.3.2 Structure des phases ordonnées U_4O_{9-y}

La phase ordonnée $\beta \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ est stable pour des stœchiométries O/U comprises entre 2,22 et 2,25 et une température comprise entre 65°C et 550°C [87; 88] qui varie peu en fonction de la stœchiométrie dans cette gamme. La structure cristalline de $\beta \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ a été déterminée par Bevan *et al.* [5] par diffraction des neutrons. Cette structure est cubique centrée et la maille conventionnelle de la phase $\beta \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ est formée à partir de $4 \times 4 \times 4$ mailles cubiques d' UO_2 (soit 256 atomes d'uranium et 512+ atomes d'oxygène). Le paramètre de maille a_0 de la fluorine est alors nommé pseudo-paramètre de maille pour $\beta \text{U}_4\text{O}_{9-y}$. Dans cette structure viennent s'ajouter des agrégats

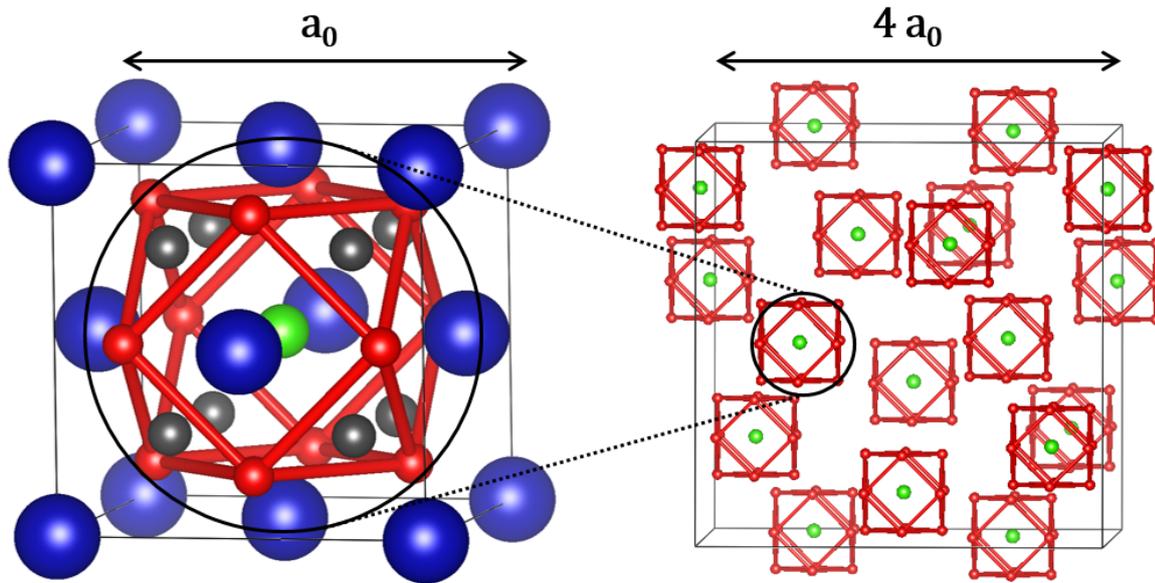


FIGURE 1.14 – Structure d'un cuboctaédre (à gauche) et arrangement des cuboctaédres dans la phase β U_4O_{9-y} . Les atomes d'uranium sont en bleu, les lacunes d'oxygène sont en noir, les interstitiels d'oxygène formant le cuboctaédre sont en rouge et l'interstitiel d'oxygène au centre du cuboctaédre est en vert.

d'oxygène cuboctaédriques. Ces agrégats sont représentés sur la partie gauche de la figure 1.14. Ces derniers sont constitués de 8 lacunes d'oxygène (formant un cube, représentées en noir sur la figure 1.14) et de 13 interstitiels d'oxygène. 12 de ces interstitiels (représentés en rouge sur la figure 1.14) forment un polyèdre composé de 6 faces carrées et de 8 faces triangulaires appelé cuboctaédre. Les faces carrées sont normales aux directions $\langle 100 \rangle$ de la fluorine et les faces triangulaires sont normales aux directions $\langle 111 \rangle$. Ces 12 interstitiels sont situés sur des axes $\langle 110 \rangle$ partant des sites interstitiels de la maille fluorine (qui ne sont pas représentés sur la figure 1.14, mais qui correspondent aux milieux des arêtes de la cellule cubique UO_2). Le treizième interstitiel formant l'agrégat est situé au centre du cuboctaédre et occupe donc un site interstitiel de la fluorine. Ces agrégats composés de 13 interstitiels et de 8 lacunes contiennent donc 5 atomes d'oxygène supplémentaires par rapport au cube d'oxygène de la maille fluorine. Cet agrégat est nommé cuboctaédre et est noté COT_0 ou I_5^C . On peut également noter que les cuboctaédres dans la structure β U_4O_{9-y} ne sont pas parfaits. Ceux-ci subissent de légères distorsions. Ces distorsions ont été prises en compte (dans la limite où la symétrie de la phase est préservée) dans l'ajustement par diffraction de Bevan *et al.* [5].

La phase β U_4O_{9-y} est formée de 12 cuboctaédres dans la cellule $4 \times 4 \times 4$ d' UO_2 centrés sur les positions 12(b) de coordonnées réduites $(\frac{7}{8}, 0, \frac{1}{4})$ du groupe d'espace n°220 $I\bar{4}3d$. En prenant en compte les 512 atomes d'oxygène des $4 \times 4 \times 4$ cellules cubiques d' UO_2 et les 5×12 atomes d'oxygène ajoutés par les cuboctaédres, la maille cubique de β U_4O_{9-y} contient 256 U et 572 O. Sa stœchiométrie vaut donc $O/U = 572/256 = 2,234375$. Le pseudo-paramètre de maille a_0 de β U_4O_{9-y} est environ égal à $5,45 \text{ \AA}$ à 300°C [88; 89] (pour comparaison, dans UO_2 à la même température, on a $a_0 = 5,47 \text{ \AA}$). Le réseau formé par les sites 12(b) sur lesquels sont placés les cuboctaédres est particulier. Dans ce réseau (correspondant au sous-réseau des centres de cuboctaédres en vert sur la figure 1.14), chaque site possède 8 premiers voisins. Deux sites premiers voisins quelconques sont reliés par un vecteur de la famille $1/2 \langle 321 \rangle$. Ainsi, la distance entre ces deux sites premiers voisins est égale à $\sqrt{\frac{7}{2}} a_0$. Deux sites seconds voisins sont reliés par des vecteurs $\langle 210 \rangle$. Chaque site possède 4 seconds voisins.

Les phases α U_4O_{9-y} et γ U_4O_{9-y} sont structurellement proches de la phase β U_4O_{9-y} et peuvent être décrites par le même réseau de cuboctaédres dans une supercellule $4 \times 4 \times 4$ de la maille fluo-

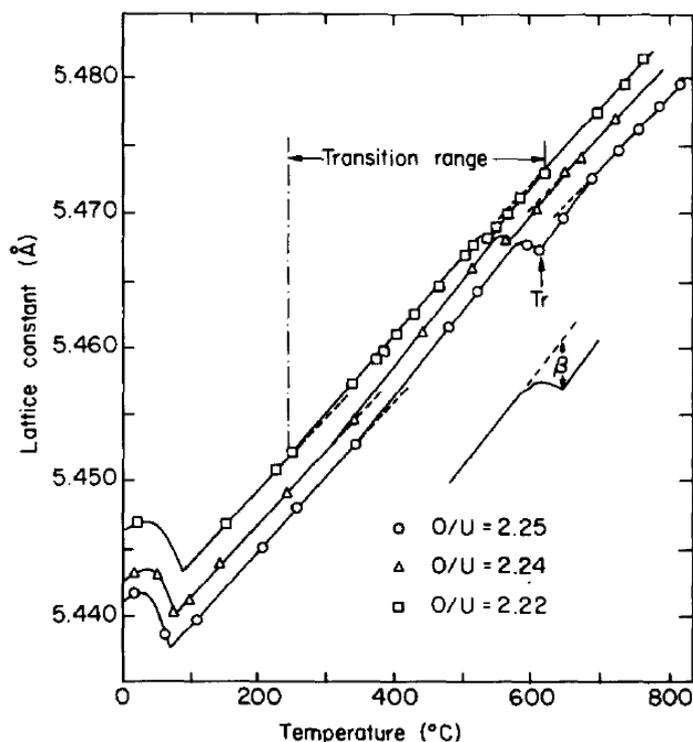


FIGURE 1.15 – Évolution du paramètre de maille des phases U_4O_{9-y} en température à des stœchiométries comprises entre 2,22 et 2,25, d'après Naito *et al.* [88].

rite. L'élément premier permettant d'identifier trois phases distinctes est le paramètre de maille. L'évolution de celui-ci en fonction de la température est présenté en figure 1.15. Lors d'un refroidissement, βU_4O_{9-y} se dilate pour former αU_4O_{9-y} [87]. Belbeoch *et al.* ont également observé une distorsion rhomboédrique ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) de la maille cubique lors de la transition $\beta U_4O_{9-y} \rightarrow \alpha U_4O_{9-y}$. Cette distorsion s'accompagne d'un abaissement de symétrie ($\bar{1}43d \rightarrow R3c$). Celle-ci n'a pu être mise en évidence que dans des échantillons polycristallins dont la taille des grains est inférieure au micron. La distorsion de la phase αU_4O_{9-y} est caractérisée par un angle de $90,078^\circ$ à une température de $20^\circ C$. A haute température, la symétrie $\bar{1}43d$ est conservée lors de la transition $\beta U_4O_{9-y} \rightarrow \gamma U_4O_{9-y}$. L'évolution du paramètre de maille semble s'écarter d'une loi linéaire entre $300^\circ C$ et $700^\circ C$. La variation la plus brusque dans cet intervalle se situe au niveau de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ à $550^\circ C$.

Des études récentes montrent que les différences entre les phases α , β et γ sont liées à la géométrie des cuboctaèdres. La structure de βU_4O_{9-y} a été raffinée par Cooper *et al.* [6] à $230^\circ C$ et $500^\circ C$. Ils ont déterminé par un ajustement plus précis des diagrammes de diffraction des neutrons que les sites 12(b) sont vides. Les centres des cuboctaèdres sont décalés de $0,64 \text{ \AA}$ dans des directions $\langle 111 \rangle$ par rapport au centre de ces sites. Cooper *et al.* ont choisi aléatoirement parmi les directions $\langle 111 \rangle$ les décalages de chaque site dans l'ajustement de la phase βU_4O_{9-y} . Ils ont avancé que dans la phase αU_4O_{9-y} , ces décalages des centres des cuboctaèdres étaient ordonnés. Ils ont également pu observer une légère contraction des cuboctaèdres (c'est-à-dire des 12 oxygènes interstitiels formant le polyèdre) à $500^\circ C$ par rapport à $230^\circ C$. Desgranges *et al.* [7] ont déterminé l'évolution de la forme et de la taille des cuboctaèdres dans les trois phases U_4O_{9-y} par analyse de la fonction de distribution de paires obtenue en diffraction des neutrons. Ils montrent que la taille des cuboctaèdres diminue en température en phase β puis reste constante en phase γ . Ils ont également pu montrer que la forme de ces cuboctaèdres est différente dans ces trois phases. En modélisation, plusieurs études de DFT ont tenté de simuler U_4O_9 à partir de différents agrégats d'oxygène [90–92]. Parmi ces études, la phase U_4O_{9-y} expérimentale formée de cuboctaèdres

ordonnés sur réseau $I\bar{4}3d$ n'a été modélisée que par Andersson *et al.* [91]. Cependant celle-ci est moins stable qu'une autre phase formée d'autres agrégats à des stœchiométries proches.

Plusieurs études ont tenté de relier les différentes phases U_4O_{9-y} à l'état de charge et à la localisation d'ion U^{5+} ou U^{6+} . Il est communément admis que pour compenser l'excédent local de charges négatives au niveau des agrégats, les cations de valence supérieure se localisent préférentiellement à proximité des cuboctaèdres. Premièrement, bien que Conradson *et al.* [93] aient conclu de leur analyse de pics de structure fine de spectres d'absorption des rayons X (XAFS : *X-ray Absorption Fine Structure*) que des cations U^{6+} étaient présents à la stœchiométrie de U_4O_9 , Garrido *et al.* [94; 95] ont réfuté cette hypothèse, en démontrant son incompatibilité avec les structures déterminées par la diffraction des neutrons et par l'analyse par canalisation d'ions légers. Une étude théorique de la phase U_4O_{9-y} [91] n'a permis de mettre en évidence que la présence de U^{4+} et de U^{5+} . De plus, Leinders *et al.* [96] ont récemment montré par analyse des pré-seuils de spectres d'absorption des rayons X (XANES : *X-ray Absorption Near Edge Structure*) que la phase n'était composée que de U^{4+} et de U^{5+} . Naito *et al.* [97] ont supposé, d'après leurs mesures de conductivité électrique des trois phases U_4O_{9-y} , que les ions U^{5+} étaient ordonnés dans la phase α , partiellement désordonnés dans la phase β et totalement désordonnés dans la phase γ . Desgranges *et al.* [7] ont analysé les déplacements des atomes d'uranium autour des cuboctaèdres et ont supposé que les 6 atomes d'uranium premiers voisins étaient 5+ dans les trois phases et qu'une partie des 8 atomes seconds voisins n'étaient chargés 5+ que dans la phase γ à haute température.

A basse température entre $UO_{2,0}$ et $UO_{2,22}$, comme la phase U_4O_9 précipite dans UO_{2+x} , le cuboctaèdre est l'agrégat d'oxygène le plus stable. Des études d'oxydation in-situ de l' UO_2 [84; 98; 99] ont également permis une caractérisation plus précise de cette région du diagramme de phase : la phase U_4O_{9-y} se forme par un mécanisme de diffusion (de cuboctaèdres ou d'autres agrégats pouvant former les cuboctaèdres). La spectroscopie Raman permet également d'obtenir des informations sur la structure de l'oxyde sur-stœchiométrique à température ambiante. Desgranges *et al.* [100] ont pu étudier le spectre de la phase U_4O_{9-y} et identifier deux raies caractéristiques respectivement de la présence des cuboctaèdres et de leur organisation. D'autres auteurs ont étudié les spectres Raman de l' UO_2 à différentes stœchiométries [101; 102] et identifient une évolution en quatre stades de la population et du type d'agrégats d'oxygène entre $UO_{2,0}$ et $UO_{2,25}$. Néanmoins, nous pensons que l'analyse de leur résultats de spectroscopie n'est pas valide car ces auteurs ne discutent pas de la précipitation de la phase U_4O_{9-y} dans leurs échantillons.

U_3O_7 est observé selon différentes structures tétraogonales avec des ratios c/a compris entre 0,99 et 1,03 [103]. Garrido *et al.* [104] ont pu montrer par diffraction des neutrons qu' U_3O_7 était, comme U_4O_{9-y} composée de cuboctaèdres ordonnés dans une structure fluorine. Plusieurs arrangements de ces cuboctaèdres ont été proposés [84; 103; 105]. Leinders *et al.* [105] ont pu déterminer par une combinaison de diffraction des neutrons et des électrons qu'une des phases U_3O_7 était formée de 20 cuboctaèdres dans une super-cellule constituée de $5 \times 5 \times 3$ de mailles cubiques fluorine. Ces cuboctaèdres s'arrangent en couches et les plus courtes distances entre les COT_O sont des vecteurs de la famille $1/2\langle 310 \rangle$.

1.3.3 La phase désordonnée UO_{2+x} à haute température

A haute température, entre $UO_{2,0}$ et $UO_{2,22}$, les atomes d'oxygène ajoutés sont dissous dans la matrice fluorine de l' UO_2 . Cela se traduit expérimentalement sur les diagrammes de diffraction par une disparition des raies de la sur-structure $I\bar{4}3d$ caractéristiques du réseau d'agrégats d'oxygène ordonnés. A haute température, bien qu'aucun ordre global ne soit observé, un ordre local des atomes d'oxygène existe. Willis *et al.* [8; 106] ont pu déterminer que les oxygènes dissous n'étaient pas isolés dans $UO_{2,12}$ mais formaient des agrégats (qui ne sont pas ordonnés) à 800°C. Ils ont pour cela ajusté les diagrammes de diffraction des neutrons avec un modèle de cel-

lule moyenne fluorine contenant des atomes d'oxygène sur site tétraédrique (notés O), des atomes d'oxygène décalés dans des directions $\langle 110 \rangle$ par rapport aux sites interstitiels (O') ainsi que des atomes d'oxygène décalés dans des directions $\langle 111 \rangle$ par rapport aux sites interstitiels (O''). Ils déterminent que $\text{UO}_{2,12}$ est constitué de lacunes d'oxygène et d'interstitiels O' et O'' en proportions identiques. Ils supposent alors que les oxygènes forment des agrégats constitués de deux lacunes, deux interstitiels O' et deux interstitiels O''. Cet agrégat est nommé dans la littérature agrégat de Willis 2 : 2 : 2, et nous le noterons W^{222} . Celui-ci est présenté sur la figure 1.16. Cette même approche basée sur une cellule moyenne fluorine à été utilisée par Bevan *et al.* dans U_4O_{9-y} . Ils montrent alors que la plupart des interstitiels sont décalés dans des directions $\langle 110 \rangle$, ce qui est en accord avec la structure des cuboctaèdres constituant cette phase.

Cependant, des études théoriques réalisées en DFT+U [90; 107] ont montré que ces agrégats W^{222} étaient instables. De plus, avec une approche empirique, ils sont instables avec la plupart des potentiels et ne sont métastables qu'avec certains d'entre eux [108]. Ces différentes études ont montré que la relaxation d'un W^{222} aboutissait à la formation d'un agrégat constitué de trois interstitiels formant un triangle équilatéral dans un plan et d'une lacune, noté I_2^X [90]. Celui-ci est représenté sur la figure 1.17a. Avec certains potentiels empiriques, l'agrégat W^{222} relaxe vers une configuration formée de deux atomes d'oxygène placés sur des sites interstitiels premiers voisins (donc distants d'un vecteur $1/2\langle 110 \rangle$) sans aucune lacune [11]. On note cette configuration I_2^O . D'autres géométries d'agrégats ont été étudié par DFT+U [90; 107; 109]. Les descriptions de ces différents agrégats sont les suivantes :

- L'agrégat I_3^X est composé de quatre interstitiels formant un tétraèdre centré autour d'une lacune. Il est représenté sur la figure 1.17b.
- L'agrégat I_4^X est constitué de deux tétraèdres d'interstitiels reliés par une arête (6 interstitiels). Chaque tétraèdre est centré sur une lacune d'oxygène. Il est représenté sur la figure 1.17c.
- L'agrégat I_5^C est le cuboctaèdre. On le note également COT_O .
- L'agrégat I_4^C est un cuboctaèdre auquel on a supprimé son atome interstitiel central. On le nomme cuboctaèdre vide et on le note également COT_V .
- L'agrégat I_5^X est constitué de 9 interstitiels et de 4 lacunes. Il peut être vu comme un COT_O dont quatre interstitiels formant une face carrée ont été replacés sur les 4 des 8 sites vacants les plus proches. Il est représenté sur la figure 1.18a et est comparé au cuboctaèdre sur la figure 1.18b.

Le nombre d'interstitiels d'oxygène nO_I , le nombre de lacune d'oxygène nV_O ainsi que le nombre d'oxygènes ajoutés $\Delta nO = nO_I - nV_O$ sont indiqués pour chaque agrégat dans le tableau 1.3.

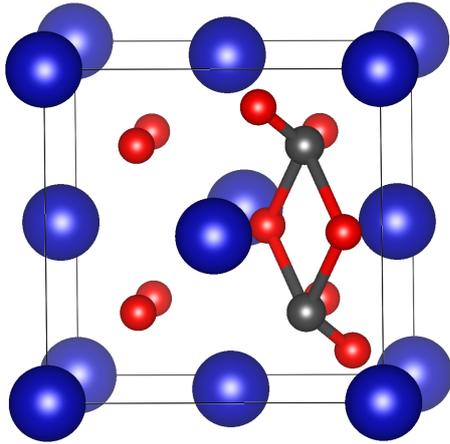
La stabilité des différents agrégats d'oxygène est donnée par leur énergie de liaison par oxygène ajouté E_l :

$$E_l(\text{Ag.}) = \frac{1}{\Delta nO} E_f(\text{Ag.}) - E_f(O_I). \quad (1.6)$$

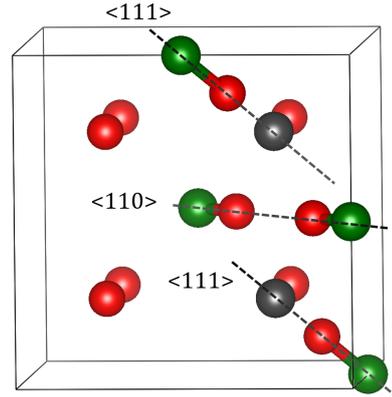
Dans cette équation, les énergies E_f correspondent aux énergies de formation des agrégats notés Ag. et des interstitiels isolés O_I . Cette expression est valable lorsque les agrégats se forment à partir d'interstitiels d'oxygène uniquement et non de lacunes et d'interstitiels, ce qui est vérifié dans

TABLEAU 1.3 – Composition des différents agrégats en interstitiels d'oxygène nO_I , lacunes d'oxygène nV_O et en oxygènes ajoutés $\Delta nO = nO_I - nV_O$.

	I_2^O	I_2^X	W^{222}	I_3^X	I_4^X	I_4^C	I_5^X	I_5^C
ΔnO	2	2	2	3	4	4	5	5
nO_I	2	3	4	4	6	12	9	13
nV_O	0	1	2	1	2	8	4	8

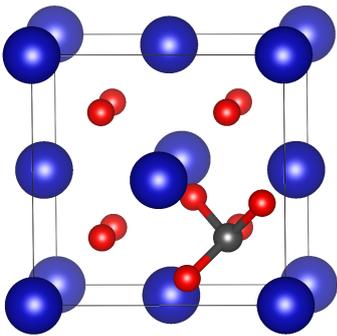


(a) Agrégat de Willis 2 : 2 : 2 dans la maille fluorine

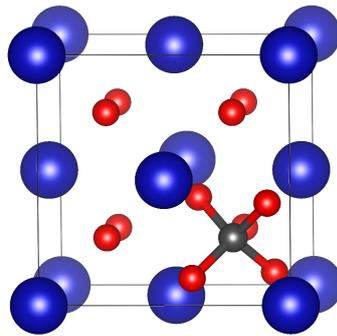


(b) Décalages des interstitiels d'oxygène par rapport aux sites cubiques de la fluorine (en vert)

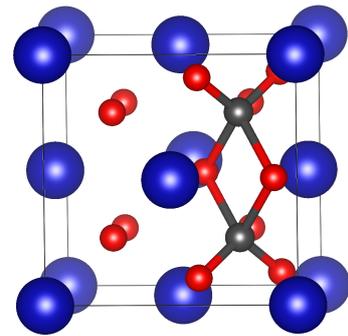
FIGURE 1.16 – Agrégat de Willis 2 : 2 : 2, noté W^{222} et constitué de 4 interstitiels et de deux lacunes d'oxygènes. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'uranium en bleu, les lacunes sont en noir et les sites interstitiels non occupés sont en vert.



(a) Agrégat d'oxygène I_2^X

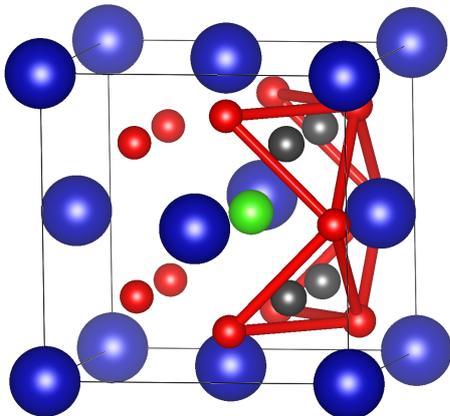


(b) Agrégat d'oxygène I_3^X

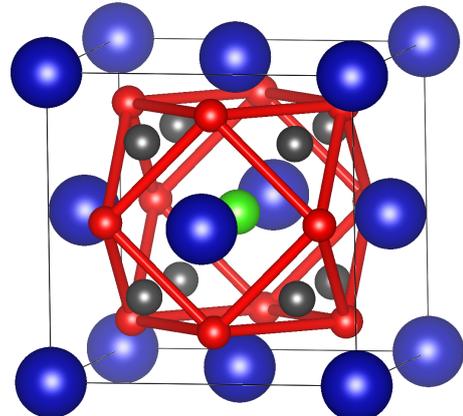


(c) Agrégat d'oxygène I_4^X

FIGURE 1.17 – Agrégats d'oxygène I_2^X , I_3^X et I_4^X . Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'uranium en bleu, et les lacunes d'oxygène sont en noir.



(a) Agrégat d'oxygène I_5^X



(b) Agrégat d'oxygène I_5^C ou COT_0

FIGURE 1.18 – Agrégats d'oxygène I_5^X et I_5^C/COT_0 . Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'uranium en bleu, les lacune d'oxygène sont en noir et l'oxygène au centre du cuboctaèdre est en vert.

TABLEAU 1.4 – Energies de liaison d’agrégats d’oxygène eV par atome d’oxygène ajouté calculées en DFT+U.

	I_2^X	I_3^X	I_4^X	I_4^C	I_5^C
Andersson 2009 [90]	+0,19	-	-0,18	+0,28	+0,03
Chen 2010 [107]	+0,23	-0,08	-0,14	+0,37	-0,31
Crocombette 2012 [48]	+0,1	-	-	-0,4	-0,5
Bruneval 2018 [43]	-0,20	-	-0,83	-	-0,78

UO_{2+x} puisque la concentration de lacunes d’oxygène y est négligeable. Plus l’énergie de liaison est faible, plus l’agrégat isolé sera stable à 0K. On remarque également que cette expression ne fait pas intervenir le potentiel de l’oxygène. Les énergies de liaison de différents agrégats calculées en DFT par différents auteurs [43; 48; 90; 107] sont reportées dans le tableau 1.4. On peut remarquer que les résultats divergent : Andersson *et al.* et Bruneval *et al.* prédisent que l’agrégat I_4^X est le plus stable alors que Chen *et al.* montrent que, en accord avec les expériences, les cuboctaèdres sont les plus stables à basse température.

Plusieurs études ont apporté des éléments pour expliquer l’écart apparent entre théorie et expériences quant à la nature des agrégats d’oxygène. Yakub *et al.* [12] ont simulé en dynamique moléculaire la phase UO_{2+x} à haute température et ont pu observer que celle-ci était constituée de cuboctaèdres pleins, alors que leur étude à 0K indiquait que les cuboctaèdres vides étaient les plus stables. Wang *et al.* [110] ont étudié la migration de l’agrégat I_2^X en simulation ab-initio et ont pu identifier que la structure de l’agrégat au maximum d’énergie de son chemin de migration était identique à l’agrégat de Willis 2 : 2 : 2. Ils ont pu effectuer des simulations de ces agrégats en dynamique moléculaire ab-initio et ont montré qu’à haute température, les déplacements moyens d’oxygène dans les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (oxygènes O’ et O”) étaient comparables à ceux obtenus pour un agrégat W^{222} . Récemment, une étude a porté sur l’ajustement des fonctions de distribution de paires issues de mesures de diffraction des neutrons [111]. Ces fonctions de distribution de paires pour des échantillons $UO_{2,007}$ et $UO_{2,16}$ à 900°C ont été ajustées à l’aide de phases modèles contenant des agrégats W^{222} , I_2^X , I_4^X ou COT_O en autorisant des relaxations atomiques. L’ajustement montre que la distribution de paires peut être décrite avec un même niveau de précision avec les différents modèles et donc que la diffraction ne semble pas permettre de déterminer expérimentalement avec précision la structure des agrégats d’oxygène.

D’autres résultats expérimentaux permettent de justifier la présence d’agrégats d’oxygène dans UO_{2+x} à haute température. Des mesures d’auto-diffusion de l’oxygène mettent en évidence que l’énergie d’activation à la diffusion était plus faible dans UO_{2+x} pour $x > 10^{-3} - 10^{-2}$ [37; 112]. Cette variation de l’énergie d’activation peut s’expliquer par la présence d’agrégats d’oxygène plus mobiles que les interstitiels isolés. Cela a pu être confirmé par Ruello *et al.* [113]. Ils ont montré que, bien que la diffusion chimique de l’oxygène diminue avec l’écart à la stœchiométrie, cette diminution était cohérente avec les résultats d’auto-diffusion précédents si l’on supposait une diffusion contrôlée par des agrégats à +2 atomes d’oxygène ajoutés. Récemment, une étude de Garcia *et al.* [114] a montré que l’évolution expérimentale de la conductivité électrique dans UO_{2+x} pouvait être reproduite à l’aide d’un modèle de défauts ponctuels faisant intervenir l’agrégation des interstitiels en I_2^X .

À plus forte sur-stœchiométrie ($O/U > 2,12$), le coefficient de diffusion de l’oxygène se stabilise voire diminue [37; 112]. Cela indique que la population d’agrégats mobile suit cette même tendance. Ainsi, les agrégats mobiles pourrait se regrouper en agrégats moins mobiles formés de plus d’interstitiels.

Les simulations numériques de migration d’agrégats vont dans le sens des observations ex-

périmentales. Des calculs théoriques ab-initio et en potentiels empiriques ont été réalisés pour déterminer les barrières d'énergies associées à la migration des différents agrégats identifiés [109; 110; 115; 116]. Ces résultats sont présentés dans le tableau 1.5. Ils mettent en évidence systématiquement que l'agrégat I_2^X est plus mobile que l'interstitiel isolé. De plus, les barrières de migration des agrégats à +4 ou +5 atomes d'oxygène sont plus élevées et permettent de justifier expérimentalement la stabilisation/diminution de la diffusion par agrégation de I_2^X en I_4^X ou COT_O . Des modélisations en Monte-Carlo cinétique sur réseau [117; 118] ont permis de reproduire à partir des barrières de migration reportées l'évolution du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène.

TABLEAU 1.5 – Énergies de migration de l'interstitiel d'oxygène isolé et d'agrégats d'oxygène calculées en DFT+U et en potentiel empirique. Les énergies sont données en eV.

	O_I	I_2^X	I_3^X	I_4^X	I_4^C	I_5^C
Andersson 2009/2012 [109; 115], DFT+U	0,81	0,47	-	0,97	-	-
Wang 2014 [110], DFT+U	-	0,14	-	-	-	-
Bai 2013 [116] Potentiel empirique	1,0	0,14	0,78	-	2,31	2,24

Résumé

Sous des conditions d'oxydation, le dioxyde d'uranium peut conserver une structure apparentée à la fluorine caractérisée par une diminution du paramètre de maille au cours de l'oxydation. A basse température, ces phases fluorines sont ordonnées. La phase U_4O_{9-y} est observée dans une large gamme de stœchiométrie et précipite dans UO_2 entre $O/U = 2,00$ et $O/U = 2,22$. Sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des neutrons. Elle comporte 12 agrégats d'oxygène cuboctaédriques ordonnés dans une super-cellule cubique $4 \times 4 \times 4$ de la fluorine. Ces cuboctaèdres sont constitués de 13 interstitiels d'oxygène et de 8 lacunes. En fonction de la température, trois phases U_4O_{9-y} différentes ont été identifiées et sont caractérisées par des légères variations de forme et de volume du cristal. La différence entre ces phases est subtile et réside sûrement dans de légères distorsions des agrégats cuboctaédriques, associées à une localisation différente des cations U^{5+} dans le cristal. La précipitation de cette phase à basse température indique que les cuboctaèdres sont les agrégats les plus stables. Cependant, dans la phase désordonnée à haute température, d'autres agrégats ont pu être identifiés, mais ceux obtenus expérimentalement et par la simulation sont différents. Malgré cette différence, les résultats de ces études semblent indiquer que des agrégats mobiles à 2 atomes d'oxygène ajoutés se forment à basse sur-stœchiométrie et qu'ils se regroupent à plus forte sur-stœchiométrie en agrégats moins mobiles à 4 ou 5 atomes d'oxygène ajoutés.

Summary

Under oxidation conditions, uranium dioxide can keep a fluorite-like structure that is characterized by a lattice parameter decrease as the oxidation progresses. At low temperature, these fluorite-like phases are ordered. U_4O_{9-y} phase is found over a wide stoichiometry range and precipitates in UO_2 between ratios $O/U = 2.00$ and $O/U = 2.22$. Its crystalline structure has been derived from neutron diffraction experiments. U_4O_{9-y} is made of 12 cuboctahedron oxygen clusters ordered on a $4 \times 4 \times 4$ fluorite cubic cell. These clusters are made of 13 oxygen interstitials and 8 oxygen vacancies. Three U_4O_{9-y} phases have been evidenced by small volume variation and crystal distortion at different temperatures. The difference between these phases is subtle and may be explained by small distortions of the cuboctahedron clusters associated with a different localization of U^{5+} cations in the crystal. The precipitation of U_4O_{9-y} in UO_2 at low temperatures indicates that cuboctahedron clusters are the most stable. However, in the high temperature disordered phase, other clusters have been identified, but these ones are different from simulation and experiments. Despite this difference, these results seem to indicate that mobile clusters made of 2 added oxygens appear at low hyperstoichiometry, and that they aggregate at higher stoichiometries to form less mobile clusters made of 4 or 5 added oxygen atoms.

Rappel des objectifs

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de voir que les mécanismes de glissement des dislocations responsables de la plasticité n'étaient pas tout à fait compris à l'échelle atomique. Nous aborderons ce point dans les chapitres 4 à 6, d'abord en étudiant les structures de faute d'empilement et de cœur de dislocations (chapitre 4), puis le mouvement des dislocations droites (chapitre 5) pour déterminer le système de glissement principal et enfin nous modéliserons le mouvement des dislocations sous contrainte en fonction de la température dans ce système de glissement dans le chapitre 6.

Nous avons également pu voir que les structures des phases sur-stœchiométriques de l' UO_2 n'étaient pas clairement identifiées. Nous les étudierons dans le septième et dernier chapitre de ce manuscrit.

Tous ces calculs à l'échelle atomique ont été réalisés avec le potentiel empirique SMTB-Q sur lequel nous reviendrons dans le prochain chapitre (Potentiels et méthodes) et que nous validons dans le chapitre 3 notamment par la modélisation des défauts ponctuels à température nulle et des propriétés de l' UO_2 en température.

Chapitre 2

Potentiers empiriques et méthodes

Sommaire

2.1 Les potentiels empiriques pour la simulation du dioxyde d'uranium	36
2.1.1 Les potentiels de paire pour UO_2	36
2.1.2 Présentation et choix d'un potentiel à N-corps	37
2.1.3 Les potentiels à charges variables	39
2.1.4 Les équations et la paramétrisation du potentiel SMTB-Q	40
2.2 Outils de simulation et de modélisation	45
2.2.1 Dynamique moléculaire et autres méthodes de simulation avec LAMMPS .	45
2.2.2 Simulations avec le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS	47
2.2.3 Insertion et identification de dislocations à l'échelle atomique	49
2.2.4 Simulation de diagrammes de diffraction avec Debyer	51

Préambule

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que l'étude expérimentale des mécanismes de déformation plastique ou des phases sur-stœchiométriques ne permettait pas de déterminer à l'échelle atomique les structures des défauts complexes à l'origine de ces observations (dislocations et agrégats d'oxygène). Une approche par la simulation est donc nécessaire pour compléter la caractérisation expérimentale. Cette approche peut être soit empirique, soit ab-initio. Cependant, les méthodes de modélisation ab-initio ne permettent pas à l'heure actuelle d'étudier les dislocations dans UO_2 ou bien l'évolution des phases U_4O_{9-y} et UO_{2+x} à température non-nulle. En effet, la taille des systèmes simulés en DFT est limitée à quelques centaines d'atomes et la modélisation de ces défauts nécessite de connaître les matrices de densité électronique et la position des électrons localisés (U^{5+}). Nous adoptons donc une approche empirique et détaillons dans la première partie les différents potentiels empiriques permettant de modéliser les propriétés de l' UO_2 . Nous justifions le choix du potentiel SMTB-Q pour l'étude des défauts étendus et développons son formalisme ainsi que l'équilibrage des charges. Nous introduisons ensuite les différents outils que nous utiliserons pour réaliser nos simulations et nos analyses tel que le code LAMMPS pour la dynamique moléculaire.

2.1 Les potentiels empiriques pour la simulation du dioxyde d'uranium

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes formes de potentiels adaptés à la modélisation du dioxyde d'uranium et de donner les potentiels les plus utilisés pour chaque forme. Nous revenons en particulier sur les potentiels à N-corps et sélectionnons un potentiel à N-corps et à équilibrage des charges, nommé SMTB-Q, pour l'étude des défauts complexes dans UO_2 . Nous décrivons par la suite le principe d'équilibrage des charges et ses limitations. Nous expliquons succinctement le cadre théorique sur lequel repose le potentiel SMTB-Q avant de détailler ses équations et de donner sa paramétrisation.

2.1.1 Les potentiels de paire pour UO_2

Un potentiel empirique interatomique est une fonction V décrivant l'énergie potentielle d'un système en fonction de ses variables indépendantes, les positions \mathbf{r}^N des N atomes du système. Elle est ajustée par un certain nombre de paramètres empiriques. Un potentiel est dit "de paire" lorsqu'il peut être décomposé comme une somme de fonctions ne dépendant chacune que d'une seule distance interatomique. Un potentiel de paires V_2 peut être défini pour toutes distances interatomiques r_{ij} et r_{kl} telles que $(i, j) \neq (k, l)$ par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 V_2}{\partial r_{ij} \partial r_{kl}} = 0 \quad (2.1)$$

Dans le cas d'un solide ionique, puisque les atomes sont chargés positivement ou négativement, ces potentiels doivent contenir un terme décrivant les interactions coulombiennes à longue portée dominantes entre les ions et un terme à courte portée Φ :

$$V_2(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \frac{Q_i Q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i < j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.2)$$

dans cette équation, e est la charge absolue de l'électron et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. La forme la plus couramment utilisée pour décrire les interaction à courtes portées est le potentiel de Buckingham :

$$\Phi_{AB}(r_{ij}) = A_{AB} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{AB}}\right) - \frac{C_{AB}}{r_{ij}^6} \quad (2.3)$$

où A , C et ρ sont les paramètres ajustables qui dépendent uniquement des espèces A et B des atomes i et j (on doit donc avoir des paramètres pour les liaisons U-U, U-O et O-O dans UO_2 , soit un total de 9 paramètres ajustables au maximum). Les premiers potentiels empiriques qui ont été ajustés pour UO_2 , comme par exemple les potentiels de Catlow [119] sont des potentiels de Buckingham. Néanmoins, les interactions de type Buckingham ont un défaut majeur, celui de diverger lorsque $r_{ij} \rightarrow 0$ (à cause du terme en r^{-6}). Si des atomes sont trop proches, ils vont se coller par effet de cette force attractive (on parle alors de catastrophe de Buckingham). Pour pallier à ce problème, une forme appelée Buckingham-4 est souvent utilisée. Sous cette forme, le terme répulsif exponentiel est le seul à être calculé aux plus courtes distances alors que le terme attractif en r^{-6} n'est exprimé qu'à des distances interatomiques plus élevées. Les deux termes de Buckingham sont alors reliés par une fonction spline pour que le potentiel soit toujours continu et que ses dérivées premières et secondes le soient également. Le minimum de l'énergie d'interaction entre deux ions se situe entre les deux termes polynomiaux. Le potentiel de Morelon [120] est un potentiel de type Buckingham-4.

Pour prendre en compte le caractère partiellement covalent de l' UO_2 , le terme à courte portée de Buckingham est souvent couplé à un potentiel de Morse, décrit par l'expression suivante :

$$\Phi_{AB}(r_{ij}) = D_{AB} \left[\exp\left(-2\beta_{AB}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right) - 2\exp\left(-\beta_{AB}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right) \right] \quad (2.4)$$

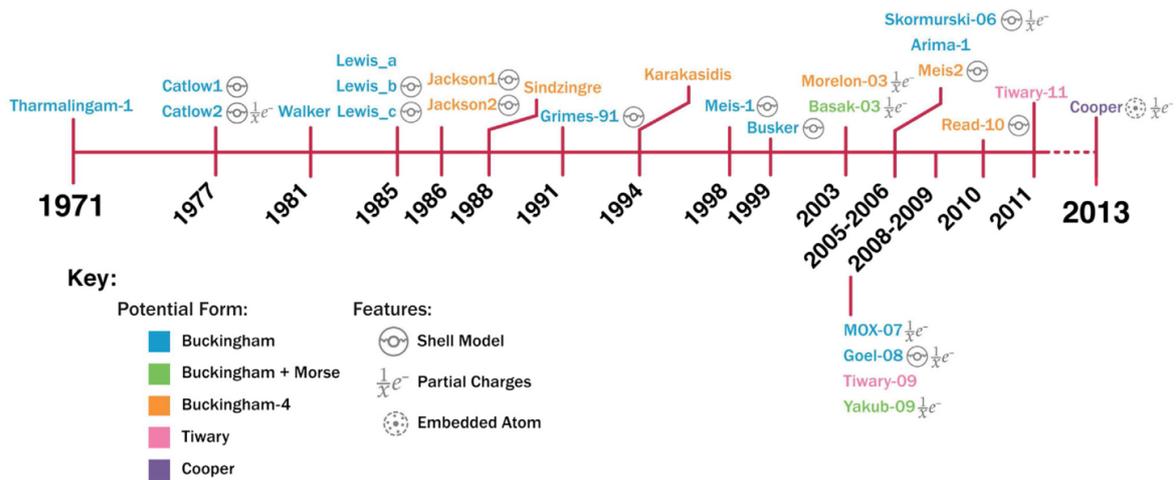


FIGURE 2.1 – Formes des différents potentiels empiriques pour la modélisation du dioxyde d’uranium. La figure et les références proviennent de Murphy *et al.* [76].

où D et β sont les paramètres ajustables du terme de Morse et r_{ij}^* est la distance d’équilibre de la liaison entre les espèces i et j . Les potentiels de Basak [121] et de Yakub [122] sont des potentiels de type Morse-Buckingham.

Il est également possible de modéliser le caractère iono-covalent des liaisons en considérant non pas des charges d’ions formelles (égales à $+4e$ pour l’ion uranium U^{4+} et $-2e$ pour l’ion oxygène O^{2-} , mais des charges partielles, en ajustant par exemple celles-ci sur l’ionicité de l’ UO_2 . Certains des potentiels cités précédemment sont des potentiels à charges partielles.

Tous les potentiels décrits utilisent un formalisme d’ions rigides, c’est à dire que les ions sont décrit par des charges ponctuelles. Il est également possible pour prendre en compte l’effet de la polarisabilité des ions d’utiliser le modèle de la coquille [123]. Chaque ion est alors représenté par un cœur massif chargé positivement et une coquille sphérique sans masse chargée négativement pour modéliser le nuage d’électrons de valence. Cœur et coquille sont reliés par un potentiel harmonique de ressort. La polarisation des ions est alors obtenue par le déplacement de la coquille par rapport au cœur. Cependant, ce type de formalisme est peu utilisé aujourd’hui en dynamique moléculaire car l’ajustement de la position du cœur et de la coquille rend la simulation coûteuse en temps de calcul.

On peut également noter que certains potentiels de paires, comme le potentiel de Tiwary [124] utilisent un formalisme différent. La figure 2.1 [76] décrit les formes adoptées par différents potentiels de paires pour UO_2 . Leurs propriétés ont été revues et comparées par différents auteurs [11; 76; 108; 125; 126] aussi bien en statique qu’en dynamique moléculaire. Il est important de remarquer que pour tous les potentiels de paires, les constantes élastiques C_{12} et C_{44} sont égales. En effet, ce type de potentiel décrit des interactions atomiques à force centrale et impose donc de respecter la relation de Cauchy $C_{12} = C_{44}$.

2.1.2 Présentation et choix d’un potentiel à N-corps

Par opposition aux potentiels de paires, les potentiels à N-corps ne se limitent pas au terme V_2 et ne vérifient pas l’équation 2.1. Ce type de potentiel a été développé dans un premier temps pour les métaux, de manière à décrire l’effet de la délocalisation des électrons de valence. Parmi ces potentiels figurent les potentiels EAM (*Embedded-Atom Method*) [127]. Ils peuvent s’exprimer

sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \Phi_{AB}(r_{ij}) - \sum_i F_A \left(\sum_{j \neq i} f_B(r_{ij}) \right). \quad (2.5)$$

Les fonctions F , f et Φ dépendent des espèces chimiques et du modèle utilisé. La contribution à N-corps de cette expression provient de la non-linéarité de la fonction F , appelée fonction d'immersion alors que la fonction Φ décrit l'ensemble des contribution de paires à l'énergie totale. Le terme à N-corps est attractif, alors que les parties répulsives du potentiel sont incluses dans le terme de paires.

Seuls trois potentiels à N-corps ont été paramétrés pour UO_2 . Il s'agit du potentiel de Cooper [128], du potentiel COMB (Charge-Optimized Many Body Potential) [13; 129] et du potentiel SMTB-Q (Second Moment Tight-Binding potential with charge equilibration) [14; 15]. On peut également citer le potentiel ReaxFF (Reactive Force Field) [130; 131] paramétré pour CeO_2 [132], un oxyde électroniquement proche de UO_2 . On peut noter que les trois derniers potentiels utilisent le principe d'équilibration des charges [133] (voir la partie suivante).

Le potentiel de Cooper s'exprime simplement pour un atome i par l'expression suivante :

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \Phi_{AB}(r_{ij}) - \sum_i G_A \sqrt{\sum_j \frac{n_B}{r_{ij}^8}} \quad (2.6)$$

dans cette expression, les paramètres ajustables G et n dépendent de l'espèce chimique. Ce potentiel utilise simplement une racine carrée comme fonction d'immersion. Les interactions de paires Φ comprennent des termes de Coulomb avec charges partielles, de Morse et de Buckingham. Ce potentiel a été ajusté à partir de 16 paramètres pour reproduire le paramètre de maille et les constantes élastiques à 0K, ainsi que l'évolution du paramètre de maille en température. On peut noter qu'il a été ajusté pour de nombreux oxydes d'actinides et a pu être validé pour UO_2 sur l'évolution des constantes élastiques en température et les énergies de formation des défauts ponctuels stœchiométriques (paires de Frenkel d'uranium et d'oxygène et trio de Schottky).

Le potentiel à N-corps de Cooper permet effectivement de reproduire les propriétés des défauts ponctuels ainsi que le comportement élastique d'un matériau violant la relation de Cauchy. Il semble donc adapté à l'étude des déformations plastiques [77; 80]. Néanmoins, nous pensons que l'utilisation d'un potentiel à charges variables permet de mieux modéliser les inhomogénéités locales complexes telles que des cœurs de dislocations ou des agrégats d'oxygène. Grâce au principe de l'équilibration des charges, un potentiel peut modifier localement l'ionocité des liaisons et devrait donc permettre d'obtenir des résultats plus proches de modélisations ab-initio. Ce raisonnement justifie le choix d'un potentiel à équilibration des charges dans notre étude.

Par rapport au potentiel de Cooper, le potentiel COMB est plus complexe. Il est basé, pour sa partie à courte portée sur le potentiel de Tersoff (terme à N-corps à paramètres d'ordre de liaison qui diffère du modèle de l'atome immergé) [134], qui a été adapté dans COMB pour prendre en compte les effets de charge à courte portée. Les interactions de Coulomb ne sont pas modélisées à l'aide de charges ponctuelles, mais sont décrites par un formalisme proche du modèle cœur coquille et l'équilibration des charges est réalisée selon le schéma de Streit et Mintmire [135]. Nous ne décrivons pas les quelques dizaines d'équations et la centaine de paramètres décrivant ce potentiel. Il a été ajusté de manière à reproduire les propriétés de l'uranium métallique, de l' UO_2 et du gaz de dioxygène de façon simultanée. Cependant, il échoue à reproduire certaines propriétés observées en DFT ou avec d'autres potentiels. Par exemple, COMB prédit que les phases rutil et scrutinytes de l' UO_2 sont instables, alors que ces phases sont métastables avec les potentiels de paires qui les ont modélisées et sont également métastables par calculs DFT [30]. De plus COMB ne reproduit pas l'évolution du paramètre de maille en température : il est largement sous estimé à haute température (voir la figure 2 de l'article de Li *et al.* [13]). A la vue de ces résultats, nous pensons d'une façon générale qu'un potentiel ajusté sur trop de paramètres est moins robuste

qu'un potentiel ajusté sur un nombre restreint de paramètres. Par moins robuste, nous entendons qu'il échouera plus souvent à bien modéliser des propriétés sur lesquelles il n'a pas été ajusté. Nous écartons donc COMB dans notre sélection d'un potentiel à N-corps.

Le potentiel ReaxFF est développé avec la même approche que le potentiel COMB, celle de modéliser des systèmes complexes comportant des liaisons chimiques de natures différentes. Ce potentiel est doté de termes d'ordre de liaison variés pour simuler la complexité de la structure électronique des espèces qu'il modélise. Néanmoins, bien que ce potentiel semble prometteur, on peut également le qualifier de complexe (son ajustement fait également intervenir une centaine de paramètres) et aucune paramétrisation n'est disponible pour UO_2 .

Le potentiel SMTB-Q est à N-corps et à charges variables. Il s'agit du potentiel que nous avons choisi. Nous reviendrons plus en détail sur celui-ci dans la section 2.1.4. Nous revenons d'abord sur le principe d'équilibration des charges.

2.1.3 Les potentiels à charges variables

Le principe de l'équilibration des charges offre une solution applicable en statique et en dynamique à la modélisation de l'état de charge de défauts (nous verrons dans le chapitre suivant que les potentiels à charges variables ne peuvent cependant pas modéliser différents états de charge d'un défaut). Rappé et Goddard [133] ont proposé un principe d'équilibration simple, nommé QEq (pour *charge equilibration*) basé sur l'égalisation des électronégativités des atomes. Celui-ci repose sur une expansion de Taylor au second ordre de l'énergie d'un atome A par rapport à sa charge (cette décomposition a été proposé initialement par Iczkowski *et al.* [136]) :

$$E_A(Q) = E_A^0 + Q \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{Q=0} + \frac{1}{2} Q^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{Q=0} \quad (2.7)$$

Dans cette équation, E_A^0 , indique l'énergie de l'atome A neutre. Le potentiel d'ionisation PI de l'atome s'écrira alors comme la différence entre l'énergie de l'atome non chargé et son énergie dans l'état de charge -1 : $PI = E_A^0 - E_A(-1)$. De façon similaire, l'affinité électronique AE de l'atome s'écrira $AE = E_A(+1) - E_A^0$. On pourra alors déterminer l'électronégativité de l'atome χ_A^0 et sa dureté ionique (ou auto-intégrale de Coulomb) J_{AA}^0 dans son état de charge fondamental :

$$\chi_A^0 = \frac{1}{2} (PI + AE) = \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{Q=0} \quad (2.8)$$

$$J_{AA}^0 = PI - AE = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{Q=0} \quad (2.9)$$

L'énergie de l'atome A peut alors s'écrire en fonction de son électronégativité et de sa dureté ionique :

$$E_A(Q) = E_A^0 + \chi_A^0 Q + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q^2 \quad (2.10)$$

Pour une collection N d'atomes de charges $Q_1 \dots Q_N$, l'énergie électrostatique totale (somme des énergies de chaque atome et des interactions coulombiennes) s'écrit alors :

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_A \left(E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \sum_{A < B} J_{AB} Q_A Q_B \quad (2.11)$$

où J_{AB} est l'intégrale de Coulomb entre les électrons des atomes A et B . L'électronégativité de l'atome A pourra alors s'exprimer en fonction de la dérivée de l'énergie totale par rapport à la charge :

$$\chi_A = \frac{\partial E}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + \sum_{B \neq A} J_{AB} Q_B \quad (2.12)$$

Atteindre un état d'équilibre impose d'égaliser les électronégativités de tous les atomes :

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_N \quad (2.13)$$

Cela correspond à écrire le système composé de $N - 1$ équations indépendantes. La $N^{\text{ième}}$ équation garantit l'unicité des solutions. Elle consiste à fixer la charge totale du système. Puisque l'énergie totale s'exprime comme un polynôme de degré 2 par rapport aux charges, les électronégativités varient linéairement en fonction des charges. Le système d'équations défini plus haut est par conséquent multilinéaire, et peut donc être résolu analytiquement. Cette résolution analytique n'est plus possible si l'énergie totale ne varie pas quadratiquement par rapport aux charges (c'est le cas des potentiels COMB et SMTB-Q). La résolution du système est tout de même possible numériquement par application du principe d'égalisation des électronégativités.

D'autres principes d'équilibration des charges ont été proposés dans l'optique de mieux décrire les propriétés de certains matériaux. Streitz et Mintmire [135] proposent de décrire les atomes non pas par des charges ponctuelles, mais par des cœurs ponctuels chargés couplés à une densité de charges sphérique autour de ces cœurs. York *et al.* [137] ont proposé un schéma d'équilibration des charges ajusté sur des données ab-initio pour mieux décrire les états fondamentaux des molécules et leur réponse à une force externe. Nistor *et al.* [138] ont proposé la méthode SQEq (*split charge equilibration*) destinée à décrire de façon plus précise la polarisabilité des ions en fonction de la nature des liaisons chimiques. Cette approche se base sur une répartition des charges variables sur les liaisons et non sur les atomes. Valone *et al.* [139] ont décrit le formalisme d'équilibration des charges FHM (*Fragment-Hamiltonian Model*) qui est un schéma intermédiaire entre la Qeq et la SQeq. Seul le schéma classique Qeq a été développé pour SMTB-Q.

2.1.4 Les équations et la paramétrisation du potentiel SMTB-Q

Comme nous l'avons énoncé dans la partie 2.1.2, nous utiliserons dans nos calculs le potentiel à N-corps et à charges variables SMTB-Q (Second Moment Tight-Binding with charge equilibration). Il est similaire au potentiel de Cooper sur certains points : il utilise également une fonction d'immersion prenant la forme d'une racine carrée et possède une complexité similaire (12 paramètres ajustables). Cependant SMTB-Q utilise l'équilibration des charges, contrairement au potentiel de Cooper. La paramétrisation du potentiel publiée par Sattonnay *et al.* [15] a été ajustée sur les paramètres de maille, l'ionocité et les énergies de surfaces mais ne reproduit pas les constantes élastiques expérimentales de l' UO_2 . Sattonnay disposait également d'une paramétrisation qui reproduit les constantes élastiques et la violation de Cauchy. Il ne l'a néanmoins pas publiée. Il s'agit de la paramétrisation que nous utilisons.

Il convient tout d'abord de préciser l'origine de SMTB-Q. Il est issu d'un développement quantique de liaisons fortes sur réseau alterné pour les oxydes métalliques binaires. Le développement détaillé de cette approche est proposé dans plusieurs travaux [140–142] et nous n'y revenons pas dans cette thèse. L'expression du terme attractif de l'énergie covalente du potentiel provient de ce modèle de liaisons fortes sur réseau alterné. SMTB-Q a été implémenté à l'origine par A. Hallil et R. Tétot dans un code de simulation Monte-Carlo nommé SMASH [143] pour étudier les propriétés du rutile TiO_2 [14].

L'énergie de cohésion E_{coh} avec le potentiel SMTB-Q s'exprime comme la somme de l'énergie ionique E_{ion} , de l'interaction coulombienne E_{coul} et des interactions covalentes à courte portée entre atomes d'uranium et d'oxygène $E_{\text{cp}}^{\text{U-O}}$ et entre atomes d'oxygène $E_{\text{cp}}^{\text{O-O}}$:

$$E_{\text{coh}}(Q, r) = E_{\text{ion}} + E_{\text{coul}}(Q, r) + E_{\text{cp}}^{\text{U-O}}(Q, r) + E_{\text{cp}}^{\text{O-O}}(r) \quad (2.14)$$

Trois de ces termes dépendent des charges Q des atomes. L'énergie ionique s'exprime simplement à l'ordre 2 pour chaque atome en fonction de sa charge selon l'approximation d'Iczkowski *et al.* [136] :

$$E_{\text{ion}} = \sum_A \left(E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) \quad (2.15)$$

dans cette expression, les électronégativités χ_A^0 et les duretés ioniques J_{AA}^0 sont des paramètres ajustables. E_A^0 est l'énergie de l'atome neutre U ou O. Les interactions coulombiennes s'expriment

en fonction des charges Q_A et Q_B des atomes A et B :

$$E_{\text{coul}} = \sum_{A \neq B} Q_A Q_B J_{AB}(r) \quad (2.16)$$

J_{AB} est l'intégrale de Coulomb entre les atomes A et B . En dessous d'un rayon de coupure r_{ic} , celles-ci s'expriment en fonction des orbitales de Slater de type ns des atomes A et B :

$$J_{AB}(r) = \int |\Phi_A(r_A)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B - \mathbf{r}|} |\Phi_B(r_B)|^2 dr_A dr_B \quad (2.17)$$

Les orbitales de Slater de type ns sont données par :

$$\Phi_n = N_n r^{n-1} \exp \left[-\frac{(2n+1)r}{4r_{\text{eff}}^A} \right] \quad (2.18)$$

où n est le nombre quantique de l'orbitale de valence. Le rayon effectif r_{eff}^A est un paramètre ajustable pour les deux espèces chimiques. Ces intégrales de Coulomb sont tabulées en dessous du rayon r_{ic} . Au delà de r_{ic} , les interactions coulombiennes sont calculées par le formalisme des charges ponctuelles. N_n est le terme de normalisation de l'orbitale. Les énergies ioniques et les interactions coulombiennes sont couramment regroupées en un terme, que l'on nomme énergie électrostatique, par opposition aux termes énergétiques provenant de la covalence des liaisons et qui agissent à courte portée.

Le terme de courte portée $E_{\text{cp}}^{\text{U-O}}$ est le terme issu des liaisons fortes au second moment. La forme de ce terme est similaire au modèle à N-corps de Finnis-Sinclair [144; 145]. Il comprend un terme répulsif de type Born-Mayer et un terme à N-corps au second moment. Ce second moment s'écrit comme une somme d'une fonction radiale sur les voisins proches. Ce terme au second moment dépend également d'un terme caractérisant la covalence des liaisons ΔQ_{cov} qui varie avec la charge. Ce terme de courte portée $E_{\text{cp}}^{\text{U-O}}$ s'écrit pour un atome i :

$$E_{\text{cp}}^{\text{U-O}} = \underbrace{\sum_{j, r_{ij} < r_{\text{cp}}} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]}_{\text{répulsif}} - \underbrace{\left\{ \sum_{j, r_{ij} < r_{\text{cp}}} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \Delta Q_{\text{cov}}(Q_j) \right\}^{1/2}}_{\text{attractif}} \quad (2.19)$$

dans cette équation, A , p , q et ξ sont des paramètres ajustables. r_0 est la distance entre premiers voisins du cristal. Le dernier paramètre ξ peut s'exprimer en fonction de l'intégrale de saut β et des stœchiométries m et n de l'oxygène et de l'uranium :

$$\xi = \frac{2\beta}{(1 + \sqrt{n/m})}. \quad (2.20)$$

Dans l'équation 2.19, le terme ΔQ_{cov} peut s'exprimer à partir du transfert de charge δQ :

$$\Delta Q_{\text{cov}} = \delta Q \left(2 \frac{n_0}{m} - \delta Q \right) \quad \text{et} \quad \delta Q = |Q_0^F - Q_0| \quad (2.21)$$

où n_0 dépend des dégénérescences d_{U} et d_{O} sur les couches de valence des atomes d'uranium et d'oxygène ainsi que de la stœchiométrie d'un composé U_nO_n . L'expression de n_0 est donnée par l'équation suivante :

$$n_0 = \min(n d_{\text{U}}, m d_{\text{O}}). \quad (2.22)$$

Enfin, le dernier terme $E_{\text{cp}}^{\text{O-O}}$ est un terme de répulsion à courte portée entre atomes d'oxygène. Il est décrit par le terme répulsif d'un potentiel de Buckingham :

$$E_{\text{cp}}^{\text{O-O}} = \sum_{j, r_{ij} < r_{\text{cp}}} B \exp \left(\frac{r_{ij}}{\rho} \right) \quad (2.23)$$

TABLEAU 2.1 – Valeurs des paramètres ajustables des termes électrostatiques de SMTB-Q (équations 2.15 et 2.18).

	U	O
χ_A^0 (eV)	0,903	6,57
J_{AA}^0	8,329	10,22
r_{eff}^A (Å)	0,825	0,537

TABLEAU 2.2 – Valeurs des paramètres ajustables des interactions covalentes à courte portée de SMTB-Q (équations 2.19 et 2.23).

paramètres U-O		paramètres O-O	
A (eV)	0,3144	B (eV)	580,44
p	9,0955	ρ (Å)	0,354
ξ (eV)	1,0893		
q	3,1491		

où B et ρ sont des paramètres ajustables. On peut remarquer qu'il n'y a pas de termes répulsifs U-U à courte portée dans SMTB-Q. Les répulsions entre atomes d'uranium sont uniquement assurées par les interactions coulombiennes. Cela n'est pas gênant dans UO_2 , puisqu'il n'y a pas de courtes distances U-U. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce point limite néanmoins la capacité de SMTB-Q à reproduire les propriétés des défauts ponctuels d'uranium, les interstitiels notamment.

Dans le dioxyde d'uranium, nous avons $n = 1$, $m = 2$ et la dégénérescence des électrons de la couche $2d$ des ions d'oxygène et des électrons $5f$ des ions d'uranium sont respectivement égales à $d_O = 3$ et $d_U = 7$. Ainsi, le nombre d'états hybridés vaut $n_0 = 6$ d'après l'équation 2.22. La charge formelle de l'ion oxygène Q_O^F est égale à -2. Le rayon de tabulation des intégrales de Coulomb de l'équation 2.17 est fixé à 4 Å. Le rayon des premiers voisins r_0 apparaissant dans le terme au second moment 2.19 est fixé à 2.362 Å. Le rayon de coupure r_{cp} des interactions de courte portée des équations 2.19 et 2.23 est fixé à 8.5 Å, une distance située entre les quatrièmes et cinquièmes voisins du réseau cristallin. Les valeurs des 12 paramètres ajustables apparaissant dans les équations 2.15, 2.18, 2.19 et 2.23 sont données dans les tableaux 2.1 et 2.2. On peut noter que les paramètres électrostatiques de l'oxygène et les paramètres de l'interaction à courte portée entre atomes d'oxygènes sont identiques à ceux de la paramétrisation publiée par Sattonnay *et al.* [15].

Le potentiel a été ajusté sur les valeurs expérimentales des paramètres de maille a_0 du cristal parfait (paramètre à 0 K interpolé à partir d'une valeur de 5,47 Å à température ambiante [17]), de l'énergie de cohésion E_{coh} [16] et des constantes élastiques C_{ij} [21]. Enfin, l'ionicité du cristal est ajustée de telle sorte que l'ionicité de Phillips (calculée à partir des charges) corresponde à l'ionicité de Pauling 1.1. L'ionicité de Phillips I_{Ph} est donnée par la formule suivante :

$$I_{\text{Ph}} = \left(1 - \delta Q \frac{m}{n_0}\right). \quad (2.24)$$

Ces grandeurs ont été ajustées avec le code de simulation Monte-Carlo SMASH [14; 143] en utilisant l'algorithme du simplexe [146]. Toutes ces propriétés sont données dans le tableau 2.3. Le module d'incompressibilité isostatique B_0 ainsi que l'anisotropie élastique A , calculées à partir des constantes élastiques avec les équations 1.4 et 1.5 sont également indiqués dans ce tableau.

TABLEAU 2.3 – Grandeurs physiques expérimentales et ajustées par SMTB-Q avec le code Monte-Carlo SMASH [14; 143]. Le module d’incompressibilité isostatique B_0 ainsi que l’anisotropie élastique A sont déduites des constantes élastiques C_{ij} .

	Exp.	SMTB-Q
E_{coh} (eV)	-22,3	-22,252
a_0 (Å)	5,455	5,4547
C_{11} (GPa)	389,3	388,6
C_{12} (GPa)	118,7	116,6
C_{44} (GPa)	59,7	60,1
B_0 (GPa)	209,0	207,0
A	0,44	0,44
Ionicité	0,67	0,70

On peut tout de même noter que le modèle de liaisons fortes sur réseau alterné sur lequel se fonde SMTB-Q est fait pour décrire un isolant à transfert de charges, bien que le dioxyde d’uranium soit un isolant de Mott-Hubbard. R. Tétot a adapté le potentiel au cours de nos travaux pour modéliser le gap $5f$ des uraniums. Cependant, nous avons choisi d’utiliser la version initiale de SMTB-Q jusqu’au bout plutôt que de réajuster un nouveau jeu de paramètres pour cette nouvelle version. R. Tétot travaille également actuellement à l’ajout de cations U^{5+} pour UO_2 . De plus, le modèle de liaisons fortes utilisé décrit un oxyde purement stœchiométrique et ne devrait donc pas théoriquement pouvoir décrire les propriétés de UO_{2+x} . Nous avons cependant constaté que SMTB-Q permet de modéliser correctement UO_{2+x} jusqu’à des ratios $O/U = 2,25$ (voir le chapitre 7). Nous reviendrons dans le chapitre 3 sur la validation du potentiel SMTB-Q avec le code de dynamique moléculaire LAMMPS et verrons notamment que les grandeurs ajustées diffèrent légèrement entre LAMMPS et SMASH.

Résumé

Nous avons décrit les différentes formes que pouvaient adopter les potentiels empiriques adaptés à l'étude du dioxyde d'uranium. Bien que les potentiels de paires à charges fixes soient les plus utilisés aujourd'hui, des potentiels récents à N-corps offrent de nouvelles possibilités telles que l'obtention d'un comportement élastique reproduisant la violation de la relation de Cauchy [128]. Certains de ces potentiels à N-corps sont également à charges variables [13; 15] et autorisent ainsi la simulation d'une variation locale de l'ionocité. Nous revenons sur le principe d'équilibrage des charges par égalisation des électronégativités [133]. Nous choisissons le potentiel à N-corps et à charges variables SMTB-Q (Second Moment Tight-Binding with charge eQuilibration), basé sur un développement théorique des isolants à transferts de charges par le formalisme des liaisons fortes sur réseau alterné [141]. Nous décrivons les équations du potentiel SMTB-Q et donnons sa paramétrisation, non publiée avant notre étude, reproduisant les propriétés élastiques de l' UO_2 .

Summary

We described the various forms that can take empirical potentials for UO_2 modelling. Even if fixed-charge pair-potentials are the most commonly used today, recent many-body potentials open new fields, such as the possibility to reproduce an elastic behavior that violates Cauchy relation [128]. Some of these many-body potentials use a variable-charge scheme [13; 15] and consequently allow the simulation of a local change in ionicity. We explain the principles of charge equilibration through the electronegativity equalization method [133]. We choose the variable-charge many-body potential SMTB-Q (Second Moment Tight-Binding with charge eQuilibration) which is based on a theoretical development for charge-transfer insulators through the tight-binding approach for an alternate network [141]. We describe SMTB-Q equations and give its unpublished parametrization (until our study) that reproduces elastic properties of UO_2 .

2.2 Outils de simulation et de modélisation

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire succinctement les différentes méthodes de simulation implémentées dans LAMMPS que nous avons utilisées : la dynamique moléculaire dans différents ensembles statistiques, la minimisation d'énergie et la recherche de chemin d'énergie minimale. Nous précisons les particularités de la simulation numérique avec SMTB-Q, un potentiel empirique à charges variables. Nous décrivons ensuite les méthodes utilisées pour créer des dislocations en simulation atomistique et les outils pour les identifier. Nous détaillons enfin le fonctionnement d'un logiciel permettant de simuler des diagrammes de diffraction des neutrons dans l'objectif d'analyser des configurations atomiques d' U_4O_9-y .

2.2.1 Dynamique moléculaire et autres méthodes de simulation avec LAMMPS

Le logiciel LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [147] est un outil de modélisation (principalement déterministe) à l'échelle atomique. Il est libre d'accès, disponible sur tous les systèmes d'exploitation courants (Windows, distributions Linux ...) et est parallélisé (Intel/Open MPI, calculs GPU). En plus d'être régulièrement mis à jour par ses auteurs (tous les un à deux mois), il est enrichi par de nombreux modules développés par ses utilisateurs (user packages) dans l'objectif d'avoir un outil de simulation riche et complet pour une large gamme de chercheurs. Nous avons choisi d'utiliser ce logiciel car il est le seul permettant de réaliser des simulations en dynamique moléculaire avec le potentiel SMTB-Q. SMTB-Q a été implémenté dans LAMMPS par N. Salles [142] au sein du paquet USER-SMTBQ.

L'élément central de LAMMPS est la dynamique moléculaire (DM). Les mouvements des atomes y sont décrits dans le cadre de la mécanique newtonienne en fonction de leurs interactions, décrites par un potentiel empirique. La mécanique décrivant le mouvement de ces atomes est implémentée par l'algorithme de Verlet, permettant une résolution itérative au cours du temps pour un pas de temps dt donné. Pour la modélisation des solides, ces simulations sont généralement réalisées en conditions aux limites périodiques. Cela signifie, pour une boîte de simulation parallélépipédique que, si un atome sort de la boîte par une face, il est automatiquement réintroduit à la même position et avec la même vitesse, mais sur la face opposée. Sans aucune modification, l'algorithme de Verlet permet de réaliser des simulations dans l'ensemble microcanonique, également appelé ensemble NVE (N : nombre d'atomes constant, V : volume constant et E : énergie constante). Les simulations les plus simples dans cet ensemble consistent à définir au départ pour une configuration atomique donnée les vitesses des atomes de façon aléatoire de manière à simuler une agitation thermique. Une fois la simulation lancée, le système va évoluer vers un état d'équilibre donné. Si le pas de temps choisi est trop important, l'équilibre ne sera pas atteint et l'énergie dérivera. Les variations de l'énergie autour de sa valeur moyenne dépendront du pas de temps dt choisi. Le pas de temps optimal limitant ces variations se situe généralement entre 10^{-16} et 10^{-15} s, soit entre 0,1 et 1 fs.

Il est possible de modifier la dynamique moléculaire pour réaliser des simulations dans d'autres ensembles statistiques tels que les ensembles canonique NVT (T : température constante), isenthalpique NPH (P : pression constante et H : enthalpie constante) et isothermique-isobarique NPT. Ces modifications consistent à ajouter un thermostat et/ou un barostat à la dynamique moléculaire. Le thermostat et le barostat par défaut dans LAMMPS sont ceux de Nosé-Hoover. Ils consistent à ajouter une variable fictive à la dynamique pour conserver la température et/ou la pression plutôt que l'énergie. Nous utiliserons ce thermostat et ce barostat pour toutes nos simulations. La plupart de nos simulations en DM sont réalisées dans l'ensemble NPT. En effet, si la pression fixée est nulle, ces simulations permettent de décrire un système qui n'est soumis à aucune force extérieure à une température donnée. On peut par exemple par des simulation en NPT déterminer l'expansion volumique d'un cristal en fonction de sa température. Dans LAMMPS, la pression est calculée à partir des forces atomiques par application du théorème du Viriel. Les 6

composantes du tenseur (de rang 2) des contraintes ne sont pas forcément fixées par le barostat. Il est possible par exemple de ne considérer qu'un degré de liberté de ce tenseur en fixant la pression hydrostatique (la moyenne des trois composantes diagonales du tenseur). Cela se traduira par une compression ou une dilatation isotrope du volume pour un cristal cubique (la boîte restera donc cubique). On peut également fixer le tenseur des contraintes de manière à n'autoriser que des relaxations orthorhombiques (3 degrés de libertés) ou laisser varier toutes les composantes pour aboutir à une relaxation triclinique de ce même cristal cubique.

Il est aussi possible de réaliser des simulations dans l'ensemble grand-canonique μVT ou dans l'ensemble μPT (le potentiel chimique μ est fixé plutôt que le nombre d'atomes). Ces simulations ne peuvent néanmoins pas être réalisées en dynamique moléculaire et nécessitent l'utilisation d'une méthode Monte-Carlo. Nous reviendrons sur ce point dans le dernier chapitre de ce manuscrit (section 7.3.4).

LAMMPS permet également d'effectuer des calculs de minimisation d'énergie à température nulle. Cela consiste à relaxer les positions des atomes de façon à minimiser l'énergie potentielle totale du système. Plusieurs algorithmes sont implémentés dans LAMMPS pour réaliser cette minimisation d'énergie en fonction des $3N$ variables du système (les positions de chacun des N atomes).

La méthode de la plus grande pente (SD : *Steepest Descent*) relaxe les positions dans la direction opposée au gradient de l'énergie (par rapport aux $3N$ variables), donc dans la direction du vecteur des forces. Cette direction est suivie et recalculée à chaque itération.

La méthode du gradient conjugué (CG : *Conjugate Gradient*) est similaire, cependant la direction choisie n'est pas celle de la pente maximale mais dépend du gradient calculé à l'étape précédente. Dans LAMMPS, ce calcul est réalisé par la formule de Polak-Ribière. La méthode CG est généralement plus robuste que la méthode SD, sauf à proximité du minimum d'énergie.

La méthode HFTN (*Hessian-Free Truncated Newton*) est une méthode de Newton. On calcule pour une configuration donnée la matrice hessienne du système pour en déduire une approximation quadratique de la fonction à minimiser. On prend comme nouvelle configuration à l'itération suivante celle correspondant au minimum de cette fonction quadratique. Cependant, le calcul exact de la matrice hessienne est coûteux. Cette dernière est approchée dans LAMMPS à partir de quelques itérations d'un gradient conjugué (on parle alors d'un algorithme de Newton tronqué). Cette méthode est généralement plus robuste que les méthodes précédentes SD et CG.

Le dernier algorithme de minimisation d'énergie que nous avons utilisé est la méthode de dynamique amortie FIRE (*Fast Inertial Relaxation Engine*) [148]. Celle-ci repose sur une équation du mouvement différente de la mécanique newtonienne, aboutissant à des trajectoires d'atomes tendant vers un minimum d'énergie. Cette dynamique amortie est caractérisée par l'équation suivante :

$$\dot{\mathbf{v}}(t) = \frac{\mathbf{F}(t)}{m} - \gamma |\mathbf{v}(t)| [\hat{\mathbf{v}}(t) - \hat{\mathbf{F}}(t)] \quad (2.25)$$

où \mathbf{F} est le vecteur des forces atomiques (l'opposé du gradient de l'énergie potentielle). Le chapeau désigne un vecteur unitaire et le point la dérivée temporelle. Les masses (fictives) sont égales à l'unité pour toutes les espèces chimiques pour que tous les atomes puissent se déplacer avec la même amplitude. Le coefficient γ permet de donner une accélération orthogonale au vecteur vitesse dans le sens de la pente, c'est à dire lorsque le produit scalaire $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ est positif. Cette équation est résolue de façon itérative en ajustant le vecteur vitesse :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = (1 - \gamma \Delta t) \mathbf{v}(t) + \gamma \Delta t |\mathbf{v}(t)| \hat{\mathbf{F}}(t). \quad (2.26)$$

L'incrément de temps Δt est de plus variable et augmente tant que les atomes se déplacent dans le sens de la pente. Si les atomes ne se déplacent plus en respectant cette condition (le produit scalaire $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ devient négatif), alors on réinitialise les vitesses et l'incrément. Comme la minimisation HFTN, cette technique converge également plus vite que le gradient conjugué et que la méthode de plus forte pente.

Une autre façon de minimiser l'énergie consiste à faire une trempe en dynamique moléculaire (simulation en NVT ou NPT avec une température décroissante, suivi d'une des méthodes citées plus haut). Avec toutes ces méthodes, la minimisation d'énergie est réalisée jusqu'à ce que la force maximale calculée par atome soit en dessous d'un certain seuil (en effet, un extremum d'énergie correspond à une configuration où les forces sont nulles sur chaque atome). Ce seuil est fixé à 10^{-4} eV/Å dans la plupart de nos simulations. Il peut également être intéressant de relaxer le volume au cours de la minimisation d'énergie. Si cette procédure existe dans LAMMPS pour les algorithmes de minimisation SD et CG, la convergence vers la solution d'énergie minimale à la pression souhaitée (nulle dans nos calculs) n'est pas assurée. Il est alors nécessaire d'itérer des minimisations avec et sans la relaxation du volume pour atteindre le critère de pression résiduelle que l'on se fixe (10 MPa dans nos simulations) ainsi que le critère de force. Dans nos simulations, dix itérations de ce processus suffisent généralement à atteindre les seuils souhaités.

Nous aurons également besoin lors de notre étude de calculer des chemins d'énergie minimale entre deux configurations stables (deux minima locaux de l'énergie potentielle) pour calculer par exemple des barrières de migration de défauts ponctuels. Le sommet d'un chemin d'énergie minimale correspond à un point col de la surface d'énergie potentielle. La méthode implémentée dans LAMMPS pour déterminer ce chemin est la NEB (*Nudged Elastic Band*) [149; 150]. Cette méthode consiste d'abord à créer différentes images de la boîte de simulation entre les deux positions stables. Ces images correspondent à différentes positions sur le chemin d'énergie que l'on veut simuler. Ce chemin initial peut être simplement construit par interpolation linéaire des positions atomiques entre la configuration initiale et la configuration finale. Les différentes images de la boîte sont ensuite reliées de proche en proche par des forces de ressort, empêchant les images de relaxer vers les images voisines. Les configurations des différentes images vont alors être minimisées (avec l'algorithme FIRE dans LAMMPS) avec ces contraintes pour déterminer le chemin d'énergie minimale.

Cependant, avec un tel processus, la configuration correspondant au maximum d'énergie du chemin défini ne sera atteinte par aucune image mais résidera entre deux images successives. L'image de plus grande énergie sera alors déplacée le long du chemin pour atteindre cette énergie maximale. La combinaison de ces deux procédés est appelée CI-NEB (*Climbing-Image Nudged Elastic Band*). Toutes nos recherches de chemins d'énergie minimale seront réalisées avec cette variante CI-NEB. Nous la noterons alors simplement NEB.

Cette méthode possède néanmoins quelques défauts : il est nécessaire pour l'appliquer de connaître la correspondance entre les atomes de la configuration initiale et finale. Le chemin d'énergie obtenu dépendra complètement de la correspondance choisie. Il est parfois nécessaire de calculer des chemins d'énergie pour plusieurs correspondances possibles lorsque plusieurs atomes se déplacent entre les deux configurations. D'ailleurs, nous dénombrerons et modéliserons dans le chapitre 5 tous les chemins associés au glissement d'une dislocation. On peut également ajouter que l'interpolation linéaire entre la configuration initiale et la configuration finale n'est pas toujours la solution adaptée pour construire un chemin initial. Ce chemin alors créé peut avoir une énergie très élevée car des atomes peuvent être très proches, voire peuvent se superposer sur certaines images. Une solution possible consiste à faire plusieurs interpolations linéaires entre des configurations intermédiaires choisies, mais cette méthode nécessite d'avoir déjà une connaissance a priori du chemin d'énergie minimale. Nous emploierons cette méthode pour certains de nos calculs NEB. Des méthodes particulières peuvent être utilisées pour construire de meilleurs chemins initiaux que par simple interpolation linéaire, comme par exemple la méthode IDPP (*Independant Pair-Potential*) [151]. Cette méthode n'est cependant pas implémentée dans LAMMPS.

2.2.2 Simulations avec le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS

La simulation numérique avec le potentiel empirique SMTB-Q nécessite quelques précisions par rapport aux descriptions du potentiel empirique et aux méthodes de simulation avec LAMMPS

que l'on a fournies précédemment.

Certaines approximations sont réalisées pour réduire le temps de calcul de l'énergie potentielle. Dans un cristal rendu infini par application de conditions aux limites périodiques, la somme des termes interatomiques du potentiel est aussi infinie. Les termes ne sont évalués que pour des distances interatomiques inférieures à un rayon de coupure.

Les interactions à courte portée tendent rapidement vers 0 lorsque la distance augmente. On peut donc faire l'approximation qu'au delà d'un certain rayon, ces interactions sont nulles. En pratique, pour préserver la continuité du potentiel, celui-ci est approché par une fonction spline entre deux rayons de coupure r_{c1} et r_{c2} de sorte que le terme de courte portée soit exactement évalué en r_{c1} et soit nul en r_{c2} . Dans SMTB-Q, les termes à courte portée sont exactement évalués jusqu'à 5 Å puis sont approchés entre 5 Å et 8,5 Å.

Pour le cas des interactions de Coulomb, si l'on suppose que celles-ci sont calculées dans l'approximation de charges ponctuelles (ce qui est le cas dans SMTB-Q au delà d'un rayon de 4 Å), la somme des interactions V_i perçues par un atome i , s'exprime sous la forme :

$$V_i = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i, r_{ij}} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}. \quad (2.27)$$

Cependant, cette série est conditionnellement convergente (elle est formée de termes positifs et négatifs en r^{-1}). La limite de cette série dépend de l'ordre dans lequel la sommation est réalisée. Il est d'ailleurs possible de la faire converger vers n'importe quelle valeur. Ainsi, le calcul des interactions de Coulomb est plus délicat que celui des interactions à courte portée. Lorsque l'on effectue des simulations en conditions aux limites périodiques, la méthode de sommation d'Ewald permet d'estimer l'interaction coulombienne. Cette méthode consiste à calculer cette somme au delà d'un rayon de coupure r_{cl} dans l'espace réciproque. La partie de la somme dans l'espace réciproque convergera beaucoup plus rapidement en valeur absolue et pourra donc être tronquée.

Une autre méthode récemment proposée est la sommation de Wolf [152]. Celle-ci est effectuée dans l'espace direct et converge rapidement vers l'énergie de Madelung. Pour cela, Wolf *et al.* ont montré que la convergence pauvre de la somme de l'équation 2.27 était la conséquence de la charge totale non-nulle de l'ensemble d'ions sur lesquels cette somme est réalisée. La sommation de Wolf consiste à neutraliser cette charge totale autour de l'atome i pour tout rayon de Coulomb r_{cl} par l'expression suivante :

$$V_i(r_{ij}) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i, r_{ij} < r_{cl}} \left(\frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} - \frac{Q_i \Delta Q_i(r_{cl})}{r_{cl}} \right). \quad (2.28)$$

où $\Delta Q_i(r_{cl})$ est la charge totale calculée dans un rayon r_{cl} autour de l'atome i . Cette expression est numériquement plus rapide à évaluer que la sommation d'Ewald et permet une estimation efficace des interactions de Coulomb dans des systèmes non-périodiques. La sommation de Wolf est donc aujourd'hui préférée à sommation d'Ewald en dynamique moléculaire et est utilisée par le potentiel SMTB-Q.

Nous avons vu précédemment que l'équilibration des charges dans SMTB-Q est réalisée par la méthode d'égalisation des électronégativités (EEM) de Rappé et Goddard [133]. Sa résolution numérique utilise la méthode de fluctuation itérative des charges de Rick *et al.* [153]. Cette méthode consiste à résoudre une équation d'Euler-Lagrange décrivant la dynamique des charges à l'aide de masses fictives. Le multiplicateur de Lagrange est défini de façon à imposer l'égalisation des électronégativités de tous les atomes.

Si pour un potentiel à charges fixes, la convergence en énergie lors de simulations dans l'ensemble microcanonique est assurée pour un pas de temps suffisamment court, ce n'est pas le cas pour un potentiel à charges variables. N. Salles [142] a montré que pour SMTB-Q, l'énergie interne

diminuait linéairement au cours du temps en simulations NVE. Plus le critère de convergence pour la Qeq est proche de zéro, plus cette décroissance est lente. Il a montré qu'un critère de convergence de 10^{-6} eV pour la QEq permet de conserver l'énergie (dans la limite de la précision du calcul) sur des temps de simulation de l'ordre de 10 ps. Cependant, un tel critère de convergence ralentit beaucoup la simulation. Dans les ensembles statistiques NVT et NPT, il a pu montrer en utilisant un critère de convergence de l'ordre de 10^{-4} eV que les valeurs d'équilibre des grandeurs thermodynamiques n'étaient pas changées.

Le principe de variation des charges pose également problème pour le processus de minimisation d'énergie. En effet, les charges sont une variable atomique supplémentaire dont dépend l'énergie potentielle. Cependant, tous les algorithmes de minimisation d'énergie cités précédemment ne prennent en compte que les positions. Il est donc nécessaire d'effectuer une équilibration des charges à chaque pas de minimisation pour converger vers une solution d'énergie minimale pour les positions et les charges. De plus, l'ajout de cette nouvelle variable multiplie les configurations métastables possibles. Il ne sera alors pas possible de sortir d'une telle configuration avec les algorithmes de minimisation si celle-ci n'est métastable que vis-à-vis des charges. C'est pour cette raison que nous avons recours dans nos simulations à différents algorithmes de minimisation ou que nous utilisons parfois une dynamique moléculaire trempée pour chercher les solutions d'énergie minimale.

2.2.3 Insertion et identification de dislocations à l'échelle atomique

Des méthodes particulières doivent être utilisées pour insérer des dislocations dans un cristal parfait. Premièrement, il est impossible d'introduire une seule dislocation dans un cristal en condition aux limites tripériodiques. La dislocation introduirait un défaut d'empilement aux limites de la boîte. Par exemple, pour une dislocation coin, les nombres de plans atomiques dans la direction perpendiculaire au vecteur de Burgers de part et d'autre de la limite de boîte sont différents. Ensuite, une dislocation crée un champ de déformation dans la cellule. Il est nécessaire de prendre en compte ces déformations pour que la contrainte dans la cellule de simulation soit nulle. Plusieurs solutions peuvent être alors envisagées :

- La première consiste simplement à ne pas prendre de conditions aux limites périodiques et à modéliser une dislocation dans un cylindre ou un parallélépipède dans le vide. Il est alors possible de relaxer totalement les positions des atomes en accord avec le champ de déformation induit par la présence de la dislocation. Nous n'avons pas considéré cette solution dans notre étude.
- Il est possible d'introduire une unique dislocation droite dans une cellule de simulation avec deux surfaces libres et des conditions aux limites périodiques dans deux des trois directions principales. Il sera nécessaire de prendre en compte l'interaction de la dislocation avec ses images périodiques pour annuler les contraintes résiduelles. Nous avons utilisé cette solution pour l'étude du glissement de dislocations droites dans le chapitre 5.
- Enfin, on peut introduire un dipôle de dislocations (deux dislocations de vecteurs de Burgers opposés) dans une cellule en conditions aux limites tripériodiques. Si l'on s'affranchit des surfaces libres, les interactions entre dislocations sont multipliées par la présence de deux dislocations et de leurs images périodiques dans les trois directions cristallines. Nous avons utilisé cette solution pour étudier les structures de cœur des dislocations dans le chapitre 4 et pour modéliser des paires de décrochements dans le chapitre 6.

Revenons d'abord sur l'introduction d'un dipôle de dislocations en conditions aux limites tri-périodiques. Nous avons utilisé le logiciel Babel [154] pour cette introduction. Un dipôle de dislocations est créé par un processus de Volterra. Les dislocations coin sont introduites en supprimant une couche de cristal (d'épaisseur égale à la norme du vecteur de Burgers des dislocations). Il n'est

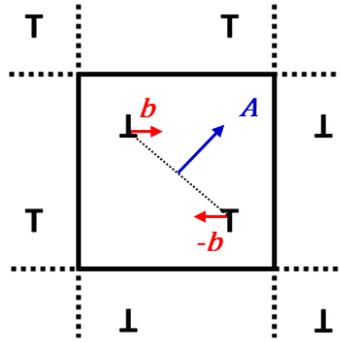


FIGURE 2.2 – Réseau quadripolaire de dislocations représenté dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne. La cellule de simulation est représentée en trait pleins et ses images périodiques en pointillés. Les vecteurs de Burgers \mathbf{b} des dislocations sont en rouge. Le vecteur \mathbf{A} perpendiculaire au plan de coupe est représenté en bleu.

pas nécessaire de supprimer des atomes pour créer un dipôle de dislocations vis. Babel déplace les atomes de façon à annuler les contraintes en prenant en compte les déformations élastiques créées par la dislocation. Ce processus est décrit par Bulatov *et al.* et Clouet *et al.* [155; 156]. Les atomes sont d'abord déplacés pour prendre en compte le champ de déformation ϵ_{kl}^{dd} induit par le dipôle de dislocations et ses images périodiques dans le cadre de l'élasticité linéaire anisotrope. Une contrainte résiduelle σ_{ij}^0 due aux déformations plastiques induites par la présence de dislocations subsiste dans la cellule. Une déformation homogène ϵ_{kl} est appliquée pour annuler cette contrainte, de sorte que :

$$c_{ijkl} (\epsilon_{kl}^{dd} - \epsilon_{kl}^0) = 0 \quad (2.29)$$

où c_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques. La forme de la boîte de simulation est alors légèrement modifiée par la déformation homogène appliquée. L'expression de cette déformation est donnée par la formule suivante [156] :

$$\epsilon_{ij}^0 = -\frac{b_i A_j + b_j A_i}{2S} \quad (2.30)$$

Dans cette expression, \mathbf{b} est le vecteur de Burgers des dislocations. \mathbf{A} est le vecteur perpendiculaire au plan de la coupe réalisée pour introduire les dislocations. \mathbf{b} et \mathbf{A} sont représentés sur la figure 2.2. S est la surface des plans perpendiculaires au vecteur ligne des deux dislocations. On peut ajouter que les dislocations sont introduites de façon à former un réseau quadripolaire. Un tel réseau de dislocation permet de minimiser les interactions élastiques [157]. Un réseau quadripolaire est représenté sur la figure 2.2. On peut aussi noter que Babel est à l'origine destiné à l'étude de cristaux contenant un seul élément chimique. Ainsi pour les dipôles de dislocations coin, il faut faire attention à la position des dislocations que l'on définit, de telle sorte que la tranche d'atomes supprimée par Babel préserve la stœchiométrie du cristal d' UO_2 et que les cœurs des dislocations aient la stœchiométrie souhaitée. Le cas échéant, il est possible d'ajouter ou de supprimer manuellement des atomes au cœur des dislocations.

Dans le chapitre 5, nous considérerons des boîtes de simulation contenant une seule dislocation et deux surfaces libres. Ces configurations ne sont pas créées à l'aide de Babel mais manuellement. Des déplacements atomiques simples sont réalisés pour produire les dislocations et les contraintes résultantes sont alors relaxées par minimisation d'énergie sous LAMMPS.

Nous aurons également besoin dans nos simulations de caractériser précisément la position des dislocations dans les cellules. La méthode la plus simple pour réaliser cette identification consiste à calculer la fonction de désaccord entre deux plans atomiques A et B parallèles au plan de glissement de part et d'autre de la dislocation [56]. La fonction de désaccord est définie comme

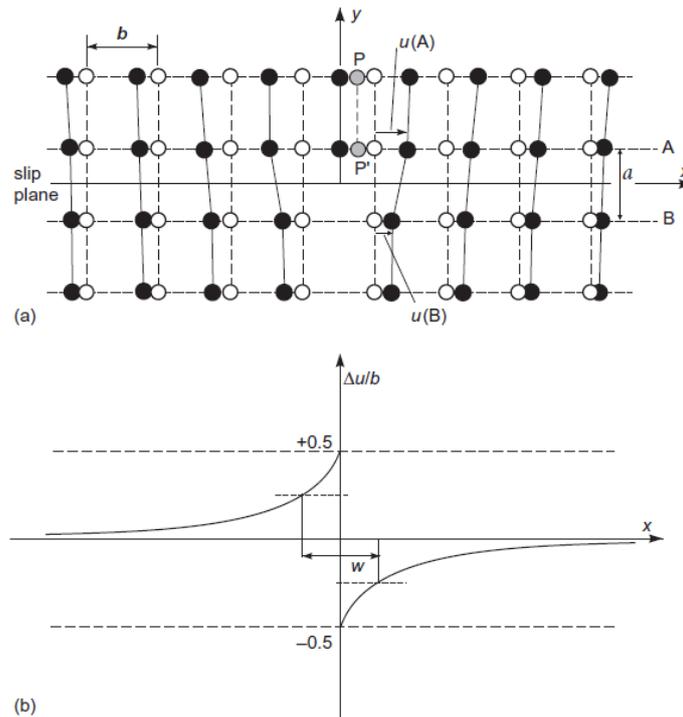


FIGURE 2.3 – Fonction de désaccord d’une dislocation de vecteur de Burgers b colinéaire à l’axe x glissant dans le plan perpendiculaire à l’axe y . La sous-figure (a) schématise le calcul de cette fonction et la sous-figure (b) la représente. D’après Hull et Bacon [54].

la différence Δu entre les fonctions de déplacements atomiques $u(A)$ et $u(B)$ dans la direction du vecteur de Burgers en fonction de la position le long de la direction du glissement. Le principe du calcul du désaccord est représenté pour une dislocation coin sur la figure 2.3. La fonction de désaccord peut alors être ajustée par une fonction arc-tangente. La position et la largeur de cette fonction donneront la position de la dislocation et l’extension de son cœur dans la direction du glissement. Dans le dioxyde d’uranium, nous calculons ces fonctions de désaccord uniquement sur le sous-réseau cubique à faces centrées des atomes d’uranium, car l’amplitude de déplacement des atomes d’oxygène au cœur peut être plus importante et ainsi la fonction de désaccord peut être plus difficile à calculer sur ce sous-réseau.

D’autres méthodes permettent de déterminer la position des dislocations et de caractériser leur cœur. Les cartes de Vitek [158] permettent de représenter l’amplitude des déplacements relatifs dans la direction du vecteur de Burgers de colonnes atomiques voisines pour les dislocations vis. Le tenseur de Nye donne une représentation continue des dislocations et permet de calculer une densité de vecteur de Burgers [159] pour localiser et caractériser le cœur de la dislocation. Ces méthodes sont souvent utilisées lorsque les cœurs de dislocations sont étendus ou dissociés. La méthode DXA (*Dislocation eXtraction Analysis*) [160], basée sur une tessellation de Delaunay du réseau cristallin, permet d’identifier rapidement les dislocations quelle que soit leur nature (coin, vis, mixtes, boucles). Cette méthode ne permet cependant pas de caractériser précisément les positions des dislocations. Elle est plus adaptée à la visualisation du mouvement des dislocations en dynamique moléculaire [10] ou la caractérisation d’un réseau de dislocations [68]. Dans nos simulations, nous nous contenterons de calculer des fonctions de désaccord pour leur simplicité.

2.2.4 Simulation de diagrammes de diffraction avec Debyer

Dans le chapitre 7, nous aurons besoin d’identifier la phase U_4O_{9-y} issue de nos simulations et de la comparer aux structures expérimentales déduites d’expériences de diffraction des neutrons (section 7.2.3). L’une des méthodes que nous employons est la simulation de diagrammes de dif-

fraction des neutrons à partir de nos configurations atomiques. Pour cela, nous utilisons le logiciel Debyer [161], qui calcule des diffractogrammes grâce à l'équation de la diffusion de Debye. La diffusion de Debye suppose que les particules incidentes sont diffusées élastiquement sur chaque atome dans l'approximation de la diffusion simple. Les intensités diffusées sont moyennées sur une sphère. Cette moyenne permet de s'affranchir de la direction du vecteur de diffusion dans les équations suivantes mais limite le modèle à la diffraction de poudres. L'équation de diffusion de Debye s'exprime alors :

$$I(Q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \text{sinc}(Qr_{ij}) \quad (2.31)$$

Dans cette expression, I est l'intensité totale diffusée, exprimée en fonction de la norme Q du vecteur de diffusion. f_i et f_j sont les facteurs de diffusion atomiques des atomes i et j . Ils sont choisis pour modéliser une diffusion de neutrons. La fonction sinc est le sinus cardinal. La norme Q du vecteur de diffusion peut s'exprimer en fonction de la longueur d'onde λ des neutrons incidents et du demi-angle de diffraction θ :

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.32)$$

L'équation de diffusion peut également s'écrire sous la forme d'une intégrale :

$$I(Q) = f^2 \int_0^\infty n(r) \text{sinc}(Qr) dr \quad \text{avec} \quad n(r) = \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \quad (2.33)$$

où δ est un Dirac. Pour calculer numériquement l'intensité diffusée, on approche $n(r)$ par un continuum n^{cont} au delà d'un rayon de coupure r_c :

$$n^{\text{cont}}(r) = 4\pi r^2 N \rho \quad (2.34)$$

où N est le nombre d'atomes dans la sphère de rayon r_c et ρ la densité du cristal. La nouvelle expression ne converge cependant pas. On peut cependant retrancher l'intensité diffusée par le continuum sur tout l'intervalle d'intégration, car le continuum ne participe pas à la diffraction. L'intensité totale s'exprime alors sous la forme :

$$I(Q) = f^2 \int_0^{r_c} [n(r) - n^{\text{cont}}(r)] \text{sinc}(Qr) dr \quad (2.35)$$

La coupure nette introduit cependant un bruit de fond non désiré dans le diagramme de diffraction. Celui-ci est supprimé par une fonction d'amortissement en sinus cardinal :

$$I(Q) = f^2 \int_0^{r_c} [n(r) - n^{\text{cont}}(r)] \text{sinc}\left(\frac{\pi r}{r_c}\right) \text{sinc}(Qr) dr \quad (2.36)$$

L'effet d'une telle fonction d'amortissement sur un diagramme de diffraction est étudié par Lin *et al.* [162]. Une démonstration de l'équation de diffusion de Debye, ainsi que des détails supplémentaires sur son évaluation sont donnés par Farrow *et al.* [163].

Le rayon de coupure r_c influence la résolution des pics de diffraction. Il doit donc être suffisamment grand pour permettre une caractérisation des raies de faible intensité issues de la surstructure d' U_4O_{9-y} . Nous fixons ce rayon de coupure à 16 nm dans nos calculs. Il est alors nécessaire de dupliquer les configurations atomiques pour calculer les spectres. Pour s'affranchir des corrections instrumentales à apporter nécessaires à la reproduction des diagrammes expérimentaux, nous simulons également avec Debyer des diffractogrammes à partir de structures cristallines issues d'affinement Rietveld de diagrammes expérimentaux. La comparaison peut alors être directe entre les différents diagrammes. Ces points seront décrits plus précisément dans la section 7.2.4.

Résumé

Nous avons choisi d'utiliser le logiciel LAMMPS [147] pour réaliser nos simulations en dynamique moléculaire. Nous avons d'abord donné un bref aperçu de la dynamique moléculaire dans les différents ensembles statistiques. Nous avons ensuite expliqué le processus de minimisation d'énergie avec divers algorithmes pour déterminer des configurations stables, puis décrivons la méthode NEB [149; 150] pour la recherche de chemins d'énergie minimale. Nous avons ensuite précisé quelques points relatifs au calcul numérique avec le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS. Les interactions de Coulomb sont calculées à longue distance par la sommation de Wolf [152] plutôt que la sommation d'Ewald. L'équilibration des charges par égalisation des électronégativités est réalisée par la méthode de fluctuation itérative des charges [153]. En dynamique moléculaire, l'énergie n'est pas conservée dans l'ensemble microcanonique [142]. Néanmoins ce point ne modifie pas la dynamique dans les ensembles statistiques NVT et NPT. La minimisation d'énergie doit être réalisée avec précaution car la charge est une variable atomique supplémentaire du système qui n'est pas prise en compte par les processus de minimisation. Nous utilisons le logiciel Babel [154] pour la création de dipôles de dislocations formant un réseau quadripolaire en simulation à l'échelle atomique. Nous calculerons des fonctions de désaccord pour déterminer la position précise des dislocations. Pour caractériser la phase U_4O_{9-y} , nous utilisons le logiciel Debyer [161] qui permet de simuler des diagrammes de diffraction des neutrons à partir de configurations atomiques dans l'approximation de la diffusion de Debye.

Summary

We choose to use LAMMPS software [147] to perform molecular dynamics simulations. At first, we briefly describe molecular dynamics in various statistic ensembles. Then, we explain several energy minimisation algorithms that aim to find stable atomic configurations and describe thereafter the NEB method [149; 150] for minimum energy paths calculations. We gave some precisions about numeric calculations in LAMMPS with SMTB-Q potential. Coulomb interactions are computed at long distances with a Wolf summation [152] rather than an Ewald summation. Charge equilibration through electronegativity equalization is performed with the iterative charge fluctuation method [153]. SMTB-Q is not energy-conservative for molecular dynamics in the microcanonical ensemble [142]. However, it does not affect simulations in NVT and NPT statistical ensembles. Energy minimisation should be performed carefully because charges are additional atomic variables that are not taken into account in energy minimisation schemes. We use Babel software [154] to build dislocation dipoles that form a quadrupolar array in atomistic simulations. We consider the disregistry function to accurately derive dislocations positions. In order to characterize U_4O_{9-y} phase, we use Debyer software [161] to compute neutron diffraction patterns from atomic configurations in the approximation of Debye scattering.

Chapitre 3

Validation du potentiel SMTB-Q avec LAMMPS pour UO_2

Sommaire

3.1 Validation du potentiel SMTB-Q à 0K	56
3.1.1 Détermination des propriétés physiques ajustées	56
3.1.2 Stabilité des polymorphes de l' UO_2	57
3.1.3 Les surfaces libres stœchiométriques	59
3.2 Étude des défauts ponctuels intrinsèques	62
3.2.1 Les défauts chargés en potentiel empirique à charges variables	62
3.2.2 Énergies de formation des défauts ponctuels stœchiométriques	64
3.2.3 Migration des défauts ponctuels neutres	68
3.3 Validation du potentiel SMTB-Q en température	73
3.3.1 Ajustement des paramètres de calcul pour la dynamique moléculaire	73
3.3.2 Évolution des propriétés volumiques en température	74

Préambule

Nous validons dans ce chapitre le potentiel SMTB-Q dans l'objectif d'effectuer des simulations en statique ou en dynamique moléculaire de dislocations et d'agrégats d'oxygène dans les chapitres suivants. Nous déterminons d'abord les propriétés de l' UO_2 à 0K : le paramètre de maille et les constantes élastiques de la structure fluorine, la stabilité des polymorphes de l' UO_2 et les énergies des surfaces libres stœchiométriques. Nous étudions ensuite les propriétés des défauts ponctuels : nous discutons de la possibilité de modéliser des défauts chargés en potentiel empirique à charges variables puis déterminons les énergies de formation des défauts stœchiométriques. Nous étudions également la migration des défauts intrinsèques neutres. Enfin, nous paramétrons la dynamique moléculaire afin de pouvoir réaliser des simulations dans les ensembles NVT et NPT de manière optimale. Nous déterminons par la suite l'évolution du paramètre de maille et du module d'incompressibilité en température.

3.1 Validation du potentiel SMTB-Q à 0K

L'objectif de cette partie est de valider le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS à température nulle en vérifiant que les propriétés ajustées avec le code SMASH sont reproduites. Nous vérifions également que parmi les polymorphes de l' UO_2 , la phase fluorine est la plus stable et que les autres phases sont métastables (rutile, scrutinyite et cotunnite). Nous terminons cette validation à 0K en déterminant les énergies des surfaces libres stœchiométriques de la fluorine et en les comparant à celles obtenues pour la première paramétrisation de SMTB-Q.

3.1.1 Détermination des propriétés physiques ajustées

Nous avons vu dans le chapitre précédent (section 2.1.4) que le potentiel SMTB-Q que nous utilisons a été paramétré avec le logiciel de modélisation Monte-Carlo SMASH [143]. La première étape nécessaire à la validation du potentiel consiste donc à vérifier que les grandeurs physiques ajustées (paramètre de maille à 0K a_0 , énergie de cohésion E_{coh} du cristal, ionicité et constantes élastiques C_{ij}) sont correctement reproduites avec le logiciel de dynamique moléculaire LAMMPS [147].

Les trois premières grandeurs (paramètre de maille, énergie de cohésion et ionicité) ont simplement été déterminées par une minimisation d'énergie couplée à une relaxation orthorhombique du paramètre de maille d'un cristal parfait cubique de dimension $10 \times 10 \times 10 a_0^3$. Nous avons utilisé les algorithmes de minimisation CG et HFTN de LAMMPS jusqu'à ce que la force et la pression résiduelles soient inférieures à des seuils fixés respectivement à 10^{-4} eV/Å et 10 MPa. L'ionicité de Philipps est calculée à partir des charges à l'équilibre par l'équation 2.24 donnée dans la section 2.1.4.

Les constantes élastiques ont été estimées par des calculs de minimisation d'énergie en gradient conjugué dans des cellules de dimensions $5 \times 5 \times 5 a_0$ auxquelles sont appliquées des déformations élastiques homogènes d'une valeur de 1%. 21 tests de déformation ont été réalisés pour calculer tous les éléments du tenseur des constantes élastiques et vérifier que la symétrie est bien cubique. Nous obtenons comme il se doit que ces constantes se réduisent à trois composantes non-équivalentes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Toutes ces grandeurs physiques sont reportées dans le tableau 3.1 aux côtés des valeurs expérimentales [16; 17; 21] de référence et des valeurs ajustées avec le code SMASH avec les mêmes paramètres. L'écart relatif $(X_{\text{LAMMPS}} - X_{\text{SMASH}}) / X_{\text{SMASH}}$ entre les valeurs obtenues avec SMASH et LAMMPS est donné pour toutes les grandeurs X dans la dernière colonne du tableau.

On peut tout d'abord remarquer que les grandeurs que nous avons obtenues avec LAMMPS ne sont pas rigoureusement identiques à celles ajustées avec SMASH. L'énergie de cohésion, le paramètre de maille et l'ionicité sont légèrement sous-estimées alors que les constantes élastiques sont légèrement sur-estimées. Bien que ces différences soient faibles (l'écart est inférieur à 5 % pour toutes les grandeurs), les valeurs de ces propriétés physiques ne sont pas rigoureusement identiques alors qu'elles sont calculées par le même jeu d'équations. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Premièrement, les équations du potentiel ne sont pas implémentées exactement de la même manière dans SMASH et dans LAMMPS. Alors que l'équilibration des charges est résolue numériquement dans LAMMPS par la méthode de fluctuation itérative des charges de Rick *et al.* [153], SMASH la résout par une méthode de Newton multivariée. Certains paramètres propres à la résolution numérique des équations peuvent être légèrement différents (le rayon de Coulomb par exemple). Enfin, on peut également ajouter que les méthodes utilisées pour calculer ces grandeurs ne sont peut être pas identiques. Malgré ces écarts, les grandeurs physiques que nous avons déterminées avec LAMMPS sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Les écarts observés ne devraient pas être significatifs pour modéliser d'autres propriétés de l'oxyde d'uranium.

TABLEAU 3.1 – Grandeurs physiques expérimentales et ajustées par SMTB-Q avec le code Monte-Carlo SMASH [14; 143] comparées à ces mêmes grandeurs calculées avec LAMMPS. L'écart relatif entre les valeurs de SMASH et de LAMMPS est indiqué dans la dernière colonne. Le module d'incompressibilité isostatique B_0 ainsi que l'anisotropie élastique A sont déduites des constantes élastiques C_{ij} par les équations 1.4 et 1.5 de la section 1.1.3.

	Exp.	SMTB-Q		Écart relatif (%)
		avec SMASH	avec LAMMPS	
E_{coh} (eV)	-22,3	-22,252	-22,50	-1,1
a_0 (Å)	5,455	5,4547	5,453	-0,2
C_{11} (GPa)	389,3	388,6	399	+2,7
C_{12} (GPa)	118,7	116,6	117	+0,3
C_{44} (GPa)	59,7	60,1	63	+4,8
B_0 (GPa)	209,0	207,0	211	+1,9
A	0,44	0,44	0,45	+2,3
Ionicité	0,67	0,70	0,69	-1,4

3.1.2 Stabilité des polymorphes de l' UO_2

Dans le chapitre précédent (section 2.1.2), nous avons vu que le potentiel COMB (le seul autre potentiel empirique à N-corps et à charges variables paramétré pour UO_2) était incapable de reproduire la métastabilité des polymorphes de l' UO_2 rutile et scrutinyite [129], pourtant observée en DFT et avec d'autres potentiels empiriques [9]. C'est l'une des raisons pour laquelle nous avons écarté COMB pour réaliser notre étude. Nous avons donc souhaité vérifier la stabilité de ces polymorphes avec le potentiel SMTB-Q.

Nous avons modélisé trois phases de l' UO_2 (autre que la fluorine) : la phase tétragonale rutile (groupe d'espace $P4_2/mnm$), la phase orthorhombique scrutinyite (groupe $Pbcn$) et la phase cotumnite (groupe $Pnma$). Ces phases sont décrites succinctement dans la section 1.1.4 de ce manuscrit. Nous avons pris comme structures initiales pour ces trois phases celles fournies dans l'article de Fossati *et al.* [9]. Les paramètres de ces phases sont décrits dans le tableau 1 de cet article. Nous avons considéré des super-cellules de dimensions $5 \times 5 \times 8$ pour la phase rutile, $5 \times 4 \times 5$ pour la phase scrutinyite et $6 \times 8 \times 4$ pour la phase cotumnite. Ces dimensions sont sélectionnées de manière à s'approcher le plus possible d'une super-cellule cubique de fluorine de dimension $5 \times 5 \times 5 a_0^3$. De façon similaire au calcul du paramètre de maille de la phase fluorine, nous avons minimisé l'énergie de ces cellules en relaxant le volume avec une liberté orthorhombique par les algorithmes de minimisation CG et HFTN.

Toutes ces phases sont métastables avec le potentiel SMTB-Q. La variation d'énergie de cohésion ΔE_{coh} de ces trois phases par rapport à la fluorine a été calculée à partir des résultats de simulation. Nous avons également calculé le volume V_0 d'une unité stœchiométrique d' UO_2 pour ces phases. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2 et comparés à la phase fluorine. La charge des atomes d'oxygène q_{O} de ces polymorphes est également indiquée.

Nous observons que les phases rutile et scrutinyite apparaissent à des pressions plus faibles que la fluorine (elles sont de volume élémentaire supérieur à la fluorine) et ont une énergie de cohésion légèrement plus élevée que cette même phase fluorine. La phase cotumnite a un volume plus faible et sa variation d'énergie de cohésion par rapport à la phase fluorine est plus importante que pour les phases rutile et scrutinyte. Les charges des atomes d'oxygène, obtenues par équilibre des charges et indiquées dans le tableau 3.2 montrent que les trois phases ont les liaisons

TABLEAU 3.2 – Variation d'énergie de cohésion, volume élémentaire et charge des atomes d'oxygène des phases fluorine, rutile, scrutinyite et cotumnite d' UO_2 calculés avec SMTB-Q. Les variations d'énergie et de volume sont comparées aux résultats en DFT GGA de Fossati *et al.* [9].

	ΔE_{coh} (eV)		V_0 (\AA^3)		q_O (e)
	SMTB-Q	DFT-GGA	SMTB-Q	DFT-GGA	SMTB-Q
Fluorine	0	0	40,53	39,0	-1,490
Rutile	+0,065	+0,60	46,84	47,0	-1,462
Scrutinyite	+0,092	+0,50	46,14	45,0	-1,463
Cotumnite	+0,489	+0,45	37,26	36,5	-1,466

les plus covalentes. Autrement dit, les charges des oxygènes sont plus faibles en valeur absolue que dans la phase fluorine.

Nous avons comparé nos résultats pour les 4 polymorphes dont il est question aux minima des courbes énergie-volume obtenues par Fossati *et al.* [9] par DFT (GGA). Ces données sont reportées sur le tableau 3.2 sous la mention DFT-GGA. L'énergie de cohésion de la phase cotumnite est proche de celle calculée en DFT. Les énergies de cohésion des phases scrutinyite et rutile sont similaires à celles calculées avec d'autres potentiels empiriques [9] mais sont plus faibles que celles issues de la DFT.

Les volumes élémentaires de ces différentes phases déterminés avec SMTB-Q sont comparables aux résultats ab-initio. La phase cotumnite est toujours dans la zone en compression et les phases rutiles et scrutinyite sont toujours dans la zone en traction par rapport au volume de la fluorine. Nous avons également vérifié que les paramètres des mailles tétraogonales ou orthorhombiques des trois phases métastables étaient similaires à ceux reportés par Fossati *et al.* [9] (correspondant à la moyenne des paramètres de maille calculés avec quatre potentiels empiriques).

Nous tentons de fournir une explication pour justifier pourquoi nous reproduisons mieux les résultats DFT pour la phase cotumnite que pour les autres phases métastables. Le potentiel a été ajusté pour UO_2 en prenant en compte la coordinence des ions de la fluorine (8 pour les ions uranium et 4 pour les ions oxygène). On peut donc s'attendre à ce que SMTB-Q modélise moins bien d'autres polymorphes possédant des coordinences d'ions différentes. Dans les phases rutile et scrutinyite, la coordinence des ions uranium est égale à 6 alors qu'elle vaut 9 pour la phase cotumnite. C'est donc pour cette phase en compression que les coordinences des ions sont les plus proches de celles de la fluorine. Nous pensons que SMTB-Q semble mieux modéliser la phase cotumnite que les phases rutiles et scrutinyite vis-à-vis de la DFT pour cette raison. Maras *et al.* [164] ont proposé une modification au potentiel SMTB-Q pour prendre en compte des ions de coordinences multiples (mais pour Al_2O_3 , pas pour UO_2). Ils suggèrent de modifier le rayon des orbitales de Slater des atomes d'oxygène en fonction de leur coordinence. Ces orbitales apparaissent dans le calcul des intégrales de Coulomb (voir les équations 2.17 et 2.18 de la section 2.1.4). Ces modifications ont été implémentées par Maras *et al.* dans LAMMPS. Nous avons réalisé les mêmes calculs pour les phases fluorine et rutile avec cette modification du potentiel. Si la phase fluorine n'est pas modifiée (heureusement), l'énergie de la phase rutile est plus élevée. Nous trouvons pour cette dernière $\Delta E_{\text{coh}} = +0,221$ eV). Ces résultats se rapprochent des données issues de la DFT sans être quantitativement similaires. Cette variation d'énergie de cohésion est plus en accord avec les résultats ab-initio de Fossati *et al.* [9] (0,60 eV) mais reste tout de même trois fois plus faible. Ainsi, avec ou sans cette modification du potentiel, le résultat obtenu est qualitativement mais pas quantitativement similaire à la DFT. C'est pourquoi nous n'avons pas jugé nécessaire d'intégrer cette modification dans nos simulations.

3.1.3 Les surfaces libres stœchiométriques

Nous avons vu dans la section 2.1.2 qu'une autre paramétrisation de SMTB-Q a été proposée par Sattonnay *et al.* [15] pour modéliser les surfaces libres stœchiométriques au détriment des constantes élastiques. Nous avons souhaité calculer les énergies de surfaces libres avec la paramétrisation de SMTB-Q que nous utilisons pour les comparer à celles obtenues par Sattonnay *et al.*. Quatre surfaces libres sont étudiées : deux surfaces {100}, une surface {110} et une surface {111}. Dans les plans {110}, la coupe est simplement réalisée entre deux plans atomiques stœchiométriques. Dans les plans {111}, elle est réalisée entre deux plans constitués d'atomes d'oxygène uniquement. Dans les plans {100}, la coupe est réalisée au niveau d'un plan d'atomes d'oxygène de manière à ne conserver qu'un atome sur deux de ce plan pour former la surface libre. Pour la première surface, que l'on nomme {100}A, une colonne d'atomes d'oxygène sur deux est supprimée lorsqu'on oriente le cristal selon une direction $\langle 110 \rangle$. Pour la seconde, nommée {100}B, une colonne sur deux est supprimée lorsque l'on oriente le cristal dans une direction $\langle 100 \rangle$.

Nous avons modélisé ces surfaces libres en conditions aux limites tripériodiques en insérant une couche de vide de 2 nm dans un cristal parfait. Deux surfaces libres identiques sont ainsi formées. Pour l'étude des surfaces libres {100}, la cellule élémentaire considérée a pour vecteurs de base [100], [010] et [001]. Nous avons considéré une super-cellule de dimension $10 \times 10 \times 10$. Pour les surfaces {110}, les vecteurs de base de la cellule sont $1/2[101]$, [010] et $1/2[10\bar{1}]$. La super-cellule est constituée de $14 \times 10 \times 14$ cellules de base. Les cellules pour l'étude des plans {111} sont formées de $14 \times 8 \times 6$ cellules de vecteurs de base $1/2[0\bar{1}1]$, $1/2[2\bar{1}\bar{1}]$ et [111]. Toutes les cellules ont été relaxées en volume avec les algorithmes de minimisation CG et HFTN.

Les charges des ions d'oxygène et d'uranium à proximité des quatre surfaces libres sont représentées sur la figure 3.1. Les ions sont colorés en fonction de la variation relative de leur charge en valeur absolue par rapport à leur charge dans le cristal parfait. Cette charge relative $\delta Q_X/Q$ est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\delta Q_X}{Q} = \frac{Q_X - Q_X^0}{Q_X^0} \quad (3.1)$$

dans cette expression, X correspond à O ou U et Q_X^0 correspond à la charge de ces ions dans le cristal parfait. On a $Q_O^0 = 2,98 e$ et $Q_U^0 = -1,4905 e$. Cette grandeur $\delta Q_X/Q$ varie dans le même sens que la valeur absolue de la charge. Si cette variation relative de charge $\delta Q_X/Q$ est négative, la charge de l'atome est plus proche de zéro et les liaisons formées par cet atome seront alors plus covalentes. Si cette variation est positive, la valeur absolue de la charge des atomes est plus élevée que dans le cristal parfait. Le cristal sera alors localement plus ionique. Sur toutes nos figures représentant des configurations atomiques, nous indiquons la variation relative de la charge absolue par une échelle de couleur. Les variations positives des charges (environnement plus ionique) sont représentées en cyan et bleu. Les variations négatives des charges (environnement plus covalent) sont représentées en jaune et rouge. Les ions qui possèdent la même charge que dans le cristal parfait sont représentés en blanc. Nous pouvons voir sur la figure 3.1, que pour toutes les surfaces libres considérées, le cristal est localement plus covalent à l'approche de la surface. Ces variations de charges s'estompent rapidement (à quelques Angstroms de profondeur). Elles sont d'intensité plus faible pour les surfaces libres {111}.

Les énergies de ces surfaces libres ont été calculées en retranchant à l'énergie totale l'énergie d'un cristal parfait de même nombre d'atomes. La variation d'énergie est divisée par l'aire totale des surfaces libres. Celles-ci sont données dans le tableau 3.3 pour les quatre surfaces. Les énergies calculées sont comparées à celles reportées par Sattonnay *et al.* [15] pour l'autre paramétrisation de SMTB-Q (que nous nommons première paramétrisation). Nous pouvons constater que dans les deux cas, les énergies sont les plus basses pour les surfaces libres {111}. Ce résultat peut être mis en relation aux faibles variations de charges observées dans ces plans. Cependant, la première paramétrisation de SMTB-Q prédit que la surface la plus stable après {111} est la surface {110}.

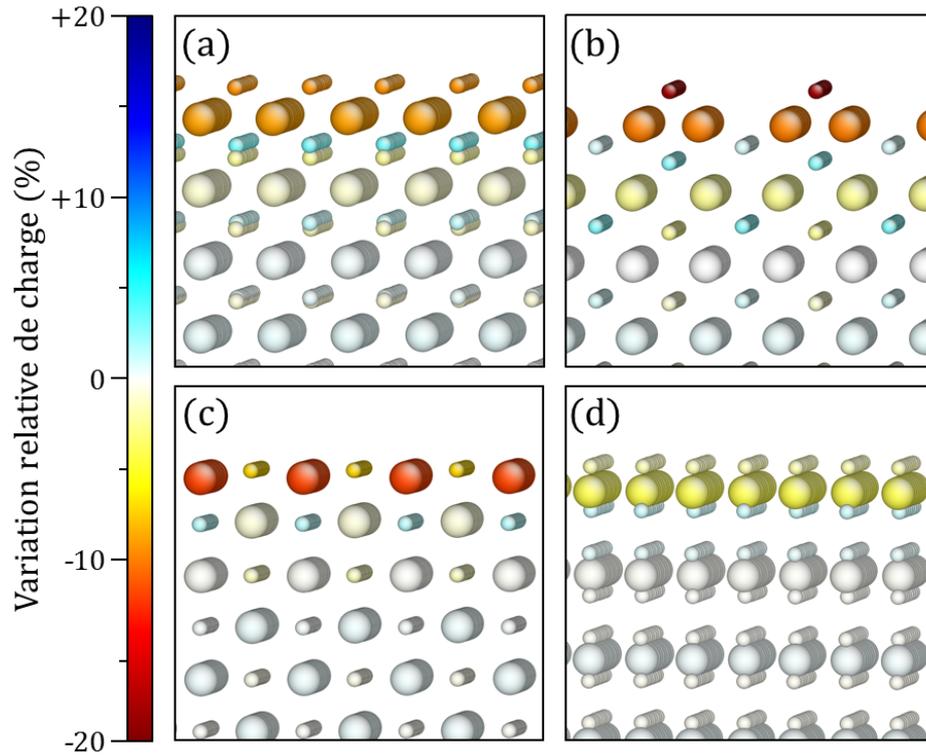


FIGURE 3.1 – Carte de charge des configurations atomiques des surfaces libres. (a) : surface {100}A. (b) : surface {100}B. (c) : surface {110}. (d) : surface {111}.

TABEAU 3.3 – Énergies des surfaces libres stœchiométriques relaxées (en J/m^2). Les valeurs calculées sont comparées aux énergies données par Sattonnay *et al.* avec la première paramétrisation de SMTB-Q [15].

Surface	SMTB-Q Sattonnay <i>et al.</i> [15]	SMTB-Q Cette étude
{100}A	2,03	2,39
{100}B	2,48	2,99
{110}	1,72	2,52
{111}	1,07	1,15

Pour la paramétrisation que nous utilisons, il s'agit de la surface {100}A. On peut de plus noter que les deux paramétrisations prédisent que parmi les surfaces {100}, la A est la plus stable. Les énergies pour les deux paramétrisations sont comparables à celles calculées dans la littérature en DFT ou par des approches semi-empiriques reportées par Sattonnay *et al.* [15]. L'ordre des énergies de surface est le même pour la première paramétrisation, mais pas pour la seconde (que nous utilisons).

Bien que la paramétrisation du potentiel que nous utilisons ne permette pas de reproduire la stabilité relative des différentes surfaces libres stœchiométriques, les énergies de surfaces calculées sont dans le même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres approches. De plus, la variation d'ionicité dans le cristal, autorisée par le principe d'équilibration des charges est limitée à quelques plans atomiques proches de la surface et est négligeable plus en profondeur. Nous pensons donc qu'il est possible de considérer des cellules de simulation contenant des surfaces libres (ce que nous ferons pour l'étude du glissement de dislocations droites dans le chapitre 5) sans impacter nos résultats.

Résumé

Nous avons validé le potentiel choisi (SMTB-Q) à température nulle dans LAMMPS. Nous avons d'abord vérifié que les propriétés sur lesquelles le potentiel a été ajusté (énergie de cohésion, paramètre de maille, constantes élastiques et ionicité) avec le code de simulation Monte-Carlo SMASH à 0K étaient reproduites avec le logiciel LAMMPS que nous utilisons. Malgré des différences mineures observées, les valeurs expérimentales de ces propriétés sont correctement estimées avec LAMMPS. Nous avons ensuite modélisé différents polymorphes de l' UO_2 (rutile, scrutinyite et cotumnite) et montrons d'une part que la phase fluorine est la plus stable et d'autre part que les autres polymorphes sont métastables à des pressions différentes. Ces résultats sont en accord avec la DFT. Enfin, nous avons modélisé les surfaces libres stœchiométriques d' UO_2 (deux surfaces {100}, une surface {110} et une surface {111}) à température nulle. Nous trouvons que, bien que l'ordre de stabilité de ces différentes surfaces libres ne soit pas reproduit, la surface {111} est effectivement la plus stable. De plus, nos valeurs d'énergie de surface sont comparables aux études précédentes. Nous observons également que les variations des charges atomiques sont limitées à quelques plans proches des surfaces libres. Ainsi, SMTB-Q reproduit suffisamment correctement les propriétés volumiques et surfaciques à température nulle du dioxyde d'uranium pour l'utilisation du potentiel que nous souhaitons faire.

Summary

The chosen potential SMTB-Q has been validated in LAMMPS molecular dynamics software at 0K. Firstly, we verified that the properties adjusted at 0K (cohesive energy, lattice parameter, elastic constants and ionicity) using the Monte-Carlo software SMASH were correctly reproduced in LAMMPS. Even if minor differences are found, the experimental values of these properties are accurately estimated. Thereafter, we modelled various UO_2 polymorphs (rutile, scrutinyite and cotumnite) and found that on the first hand, fluorite is the most stable phase, and that on the other hand, the other polymorphs are metastable at different pressures. These results are in agreement with DFT. At last, we modelled stoichiometric free surfaces in UO_2 (two {100} surfaces, one {110} surface and one {111} surface) at 0K. Even if the order of these surface energies is not reproduced, we find that {111} is the most stable surface, as other studies. Moreover, our surface energies are in the same range as those from these previous studies. We also noticed that charge variations are localized in a few layers near the surface. Finally, SMTB-Q reproduces correctly enough the volumic and surfacic properties of UO_2 at 0K for our following uses of SMTB-Q.

3.2 Étude des défauts ponctuels intrinsèques

Nous étudions dans cette section les propriétés des défauts ponctuels à température nulle. Nous montrons d'abord qu'il est impossible de modéliser des défauts chargés avec un potentiel empirique à charges variables puis nous modélisons les défauts ponctuels neutres et calculons leurs énergies de formation et de migration

3.2.1 Les défauts chargés en potentiel empirique à charges variables

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les défauts ponctuels pouvaient être neutres ou chargés. Si par exemple on insère ou on supprime dans le cristal parfait un ion oxygène O^{2-} , on forme un défaut chargé. Les calculs ab-initio en DFT+U montrent que les défauts stœchiométriques (défauts de Frenkel et de Schottky) sont plus stables lorsqu'ils sont chargés. Nous allons donc dans un premier temps discuter de la possibilité de modéliser des défauts chargés avec un potentiel empirique à charges variables.

Nous considérons un cas modèle, celui de défauts purement électroniques dans un cristal parfait où tous les atomes sont équivalents. Le gap électronique E_g correspond à l'énergie à apporter pour former une paire électron-trou. Si cette énergie est nulle, le cristal est un conducteur électrique. Sinon, il s'agit d'un isolant. On peut alors décrire le gap électronique par l'équation suivante :

$$E_g = E_{\text{tot}}(Q_{\text{tot}} = +1) + E_{\text{tot}}(Q_{\text{tot}} = -1) - 2E_{\text{tot}}(Q_{\text{tot}} = 0) \quad (3.2)$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système dépendant de la charge Q_{tot} du cristal. On propose de calculer la valeur de ce gap lorsque l'on emploie le principe d'équilibration des charges par égalisation des électronégativités de Rappé et Goddard [133]. E_{tot} est donné par l'équation suivante (équation 2.11 de la section 2.1.3) :

$$E_{\text{tot}}(Q_1 \dots Q_N) = \sum_A \left(E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \sum_{A < B} J_{AB} Q_A Q_B \quad (3.3)$$

La signification des termes de cette équation est donnée dans la section 2.1.3. N est le nombre d'atomes. Puisque tous les atomes du cristal parfait sont équivalents, ils possèdent la même charge $Q = Q_{\text{tot}}/N$. Si l'on remplace toutes les charges atomiques de l'équation 3.3 par Q , l'énergie d'un atome A se réduit alors à un polynôme du second degré en fonction de la charge Q :

$$E_A = E_A^0 + \chi_{\text{eff}} Q + \frac{1}{2} J_{\text{eff}} Q^2 \quad (3.4)$$

dans cette expression, χ_{eff} et J_{eff} sont respectivement une électronégativité et une dureté ionique effective. $\chi_{\text{eff}} = \chi_A$ et J_{eff} s'exprime en fonction des duretés ioniques J_{AA} et d'un facteur de structure du cristal dépendant de la somme des intégrales de Coulomb J_{AB} . En remplaçant Q par Q_{tot}/N dans l'expression précédente et en sommant les énergies de tous les atomes, nous aboutissons à la formule suivante :

$$E_{\text{tot}} = N E_A = E_{\text{tot}}^0 + \chi_{\text{eff}} Q_{\text{tot}} + \frac{1}{2} J_{\text{eff}} \frac{Q_{\text{tot}}^2}{N} \quad (3.5)$$

En appliquant l'équation 3.2, on peut calculer le gap électronique E_g :

$$E_g = \frac{J_{\text{eff}}}{N} \quad (3.6)$$

Ainsi, le gap tend vers 0 lorsque le nombre d'atomes dans la simulation tend vers l'infini. Un cristal monoatomique aura un comportement conducteur avec le principe d'équilibration des charges. Ce principe est représenté sur la figure 3.2. D'un point de vue théorique [165], si un cristal est un isolant, la fonction donnant son énergie totale en fonction de la charge de ses atomes

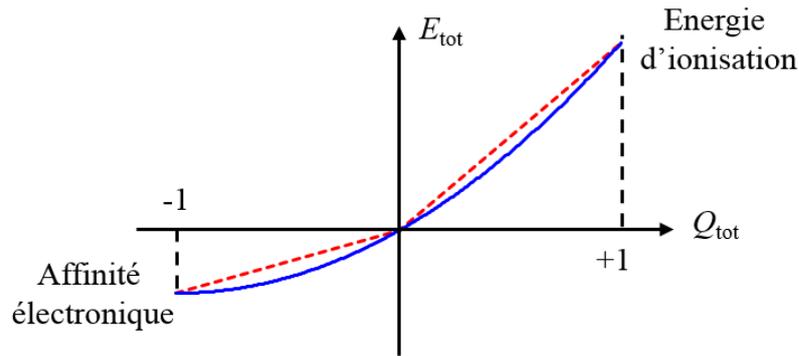


FIGURE 3.2 – Schéma de l'approximation de l'équilibration des charges. La variation de l'énergie d'un système en fonction de sa charge avec l'équilibration des charge est représentée en trait plein bleu. Le comportement théorique linéaire par morceaux est indiqué en trait rouge en pointillés.

sera linéaire par morceaux (trait rouge en pointillés sur la figure 3.2). La différence de pente entre les deux parties linéaires de l'énergie correspond au gap électronique. Avec le principe d'égalisation des électronégativités, cette fonction (en trait plein bleu sur la figure 3.2) est continuellement dérivable en $Q = 0$. Par conséquent, le gap électronique ainsi défini sera nul. Valone [166] a proposé une méthode complexe d'équilibration des charges, la FHM (*Fragment Hamiltonian Model*), à l'intermédiaire entre l'équilibration des charges par atome et par liaison (Qeq et SQeq). Cette méthode est sensée reproduire le comportement théorique d'un isolant. Elle n'est cependant pas implémentée dans LAMMPS.

Bien que l'on ait considéré un cas simple, on peut étendre le raisonnement que l'on a détaillé à n'importe quel cristal parfait simulé avec un potentiel empirique à charges variables. En effet, tout d'abord, l'énergie potentielle est une fonction continue et deux fois dérivable par rapport aux charges. On peut faire un développement de Taylor à l'ordre 2 de cette énergie par rapport à la charge de chaque atome et aboutir à l'équation 3.3. Ensuite, si le cristal contient plusieurs espèces chimiques ou s'il comporte des atomes sur des sites cristallographiques différents, l'équation 3.5 sera toujours valable pour une unité stœchiométrique du cristal. L'énergie de l'atome E_A est alors remplacée par l'énergie de cohésion E_{coh} de l'unité cristalline et la charge Q est remplacée par une charge effective Q_{eff} , égale à la charge totale de cette unité cristalline.

Il est possible de vérifier ce résultat avec SMTB-Q en simulant séparément des boîtes de charges totales non-nulles. En conditions aux limites périodiques, l'énergie est sensée diverger car le milieu infini modélisé ne sera pas électriquement neutre. Cependant, le principe de sommation de Wolf utilisé pour estimer les interactions coulombiennes à longue portée supprimera cette non-neutralité électrique au delà du rayon de Coulomb. Nous avons modélisé avec SMTB-Q des cristaux parfaits infinis d' UO_2 dans des cellules cubiques de dimensions $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ et $5 \times 5 \times 5 a_0^3$ de charge totale égale à 0, +1e ou -1e. A partir d'une structure déjà relaxée à charge nulle, il suffit pour toutes les tailles de cellules considérées d'effectuer un pas d'équilibration des charges pour atteindre l'état de plus faible énergie. Nous pouvons alors calculer pour chacune des boîtes l'électronégativité effective χ_{eff} (égale à $1/2(E_{\text{tot}}(+1) - E_{\text{tot}}(-1))$) et la dureté ionique effective J_{eff} que l'on peut déduire à partir de l'équation 3.5. Les électronégativités et la dureté ionique varient peu en fonction de la taille de la boîte. Elles sont respectivement égales à 1,57 eV et 9,93 eV. Nous observons aussi que les charges des atomes d'uranium et des atomes d'oxygène varient linéairement en fonction de la charge Q_{eff} d'une unité stœchiométrique.

Ainsi, puisque le gap électronique tend vers 0 aux grandes tailles de boîtes, il n'est pas possible de modéliser des défauts chargés électroniques en localisant les charges avec un potentiel empirique à charges variables. Nous affinerons cette remarque dans la section suivante, en étudiant l'état de charge des défauts constituant une paire de Frenkel d'oxygène.

3.2.2 Énergies de formation des défauts ponctuels stœchiométriques

Nous avons simulé avec SMTB-Q les défauts ponctuels intrinsèques isolés (O_I, V_O, U_I et V_U). Pour cela, nous avons inséré ces défauts dans des cellules cubiques de dimension 10x10x10 *a*₀. La charge totale de chaque cellule est toujours nulle. Nous pouvons ainsi supposer que nous modélisons des défauts neutres. Nous avons ensuite minimisé l'énergie de ces cellules et avons relaxé leur volume avec les algorithmes de minimisation CG et HFTN. A partir de ces données, nous étudions la formation des défauts ponctuels et leur volume de relaxation, puis nous discutons de leur état de charge. Nous comparons nos résultats avec l'approche ab-initio.

Il est possible de calculer les énergies de formation des défauts ponctuels stœchiométriques à partir des énergies des défauts intrinsèques isolés sans faire intervenir un quelconque potentiel chimique (voir section 1.1.5). Ces défauts sont la paire de Frenkel d'oxygène FP_O = O_I + V_O, la paire de Frenkel d'uranium FP_U = U_I + V_O, ainsi que le trio de Schottky Sch = 2V_O + V_U.

Les énergies de formation calculées à partir des défauts intrinsèques avec SMTB-Q sont présentées dans le tableau 3.4 et comparées aux données expérimentales et aux données issues de modélisations ab-initio en GGA+U pour les défauts neutres et chargés. Tout d'abord, nos calculs reproduisent bien les valeurs expérimentales et issues de la DFT pour ces trois défauts. Nous pouvons cependant remarquer que nous obtenons une énergie de formation plus faible pour la paire de Frenkel d'uranium par rapport aux calculs ab-initio. Cette valeur est de plus dans la limite basse de l'intervalle des valeurs expérimentales. Ce désaccord n'a rien d'étonnant. Nous avons vu dans le chapitre 2 que le potentiel SMTB-Q ne disposait pas de terme d'interaction à courte portée entre les atomes d'uranium. On peut donc s'attendre à ce que l'énergie de formation de l'interstitiel d'uranium soit mal reproduite. Le bon accord pour l'énergie du défaut de Schottky avec les données expérimentales (5,22 eV contre 6-7 eV) justifie que l'écart observé pour FP_U provienne de la modélisation de l'interstitiel et non, de la lacune d'uranium.

De plus, nos résultats sont plus proches des énergies de formation obtenues en DFT pour les défauts chargés que pour les défauts neutres. Ce résultat semble contradictoire, puisque nous avons montré dans la section précédente qu'un cristal simulé avec un potentiel empirique à charges variables se comporte comme un conducteur électrique et devrait donc à première vue plutôt reproduire les propriétés de défauts neutres. Nous expliquons plus loin dans cette section cette différence par la répartition des charges autour des défauts.

Il est également possible de déterminer quel défaut se formera préférentiellement à faible sur- ou sous-stœchiométrie sans avoir connaissance du potentiel chimique. Dans UO_{2-x}, si les interstitiels d'uranium sont moins stables que les lacunes d'oxygène, les interstitiels atteignant une surface libre formeront de nouvelles unités cristallines en émettant des lacunes d'oxygène dans le cristal. Ce processus est décrit par la réaction suivante :



TABLEAU 3.4 – Énergies de formation des défauts ponctuels stœchiométriques (FP_O, FP_U et Sch) avec SMTB-Q comparées aux énergies expérimentales et issues de modélisations ab-initio en GGA+U pour les défauts neutres et chargés.

Énergies de formation (eV)	FP _O	FP _U	Sch.
Expérimentales [36–38; 40]	3,0-4,6	5,1-9,1	6,0-7,0
DFT défauts chargés [43; 47–49]	2,6-4,3	9,6-10,9	3,9-6,4
DFT défauts neutres [43; 47–49]	4,0-7,0	15,1-16,1	7,6-11,8
SMTB-Q défauts neutres	4,247	5,568	5,216

Si l'énergie de cette réaction est négative, alors les lacunes d'oxygène seront plus stables que les interstitiels d'uranium. Nous calculons une énergie de réaction de -12,812 eV. Ainsi, en accord avec les observations expérimentales et les calculs ab-initio, les lacunes d'oxygènes sont les défauts ponctuels les plus stables dans UO_{2-x} .

Nous pouvons obtenir une réaction semblable par le même raisonnement dans UO_{2+x} . Si les interstitiels d'oxygène sont moins stables que les lacunes d'uranium, les interstitiels atteignant une surface libre formeront de nouvelles unités cristallines en émettant des lacunes d'uranium dans le cristal. Ce processus est décrit par la réaction suivante :



Cette réaction diminue l'énergie du système de 1,639 eV. Elle est donc favorable. Les lacunes d'uranium sont donc plus stables que les interstitiels d'oxygène avec le potentiel que nous utilisons. Comme nous avons pu le voir dans la section 1.1.5, ce résultat va à l'encontre des observations expérimentales, qui montrent que les interstitiels d'oxygène sont plus stables que les lacunes d'uranium dans UO_{2+x} . Néanmoins, nos calculs prédisent alors le même comportement de l'oxyde à faible sur-stœchiométrie que la DFT+U [42]. De plus, prendre en compte l'entropie de vibration des défauts ponctuels pourrait permettre à l'interstitiel d'oxygène de redevenir plus stable que la lacune d'uranium à température finie. Des calculs d'entropie de migration ont été réalisés à partir de ces configurations relaxées de défauts ponctuels intrinsèques et d'agrégats d'oxygène (voir chapitre 7). Les énergies de formation calculées en GGA+U par Bruneval *et al.* [43] ainsi que ces entropies ont été prises en compte pour tracer le diagramme de Brouwer des défauts dans UO_2 . Ces travaux montrent que les interstitiels d'oxygène sont les défauts prédominants à faible sur-stœchiométrie et à des températures supérieures ou égales à 1300K. Ainsi, prendre en compte les entropies de formation de ces défauts permet d'inverser la stabilité relative des interstitiels d'oxygène et des lacunes d'uranium et offre un bien meilleur accord avec les mesures expérimentales de diffusion. Nous n'avons cependant pas calculé ces diagrammes de Brouwer par une approche purement empirique avec le potentiel SMTB-Q dans notre étude car ce travail nécessite de prendre en compte le potentiel chimique de l'oxygène que nous ne pouvons pas calculer à partir de la molécule de dioxygène.

Nous avons dans un second temps déterminé les volumes de relaxation des défauts ponctuels intrinsèques isolés (O_I , V_O , U_I et V_U). Ceux-ci correspondent aux variations de volume entre les cellules relaxées contenant les défauts et le cristal parfait. Ces volumes sont présentés dans le tableau 3.5 et comparés, pour les défauts d'oxygène, aux volumes de relaxation de défauts neutres obtenus en GGA+U par Bruneval *et al.* [43].

Nous ne pouvons alors que constater que le potentiel SMTB-Q est incapable de reproduire les volumes de relaxation calculés en DFT et validés par les données expérimentales par Bruneval *et al.*. En effet, nous obtenons que le volume de formation d'un interstitiel d'oxygène est positif et que celui de la lacune d'oxygène est négatif. En DFT+U, les signes de ces volumes de relaxation sont inversés : l'interstitiel contracte le cristal et la lacune le dilate. Le sens de ces relaxations pour les défauts neutres est expliqué en DFT par la localisation des charges. La présence d'un interstitiel

TABLEAU 3.5 – Volumes de relaxation des défauts ponctuels intrinsèques calculés avec SMTB-Q et comparés aux volumes des défauts neutres obtenus en DFT+U par Bruneval *et al.* [43]. Les volumes de relaxation des défauts d'uranium neutres n'ont pas été calculés par Bruneval *et al.*. Nous donnons tout de même les signes des volumes de relaxation de ces mêmes défauts lorsqu'ils sont chargés.

Volumes de relaxation (\AA^3)	O_I	V_O	U_I	V_U
SMTB-Q	+4,26	-0,26	+5,03	+10,92
GGA+U défauts neutres [43]	-3,80	+6,13	>0	<0

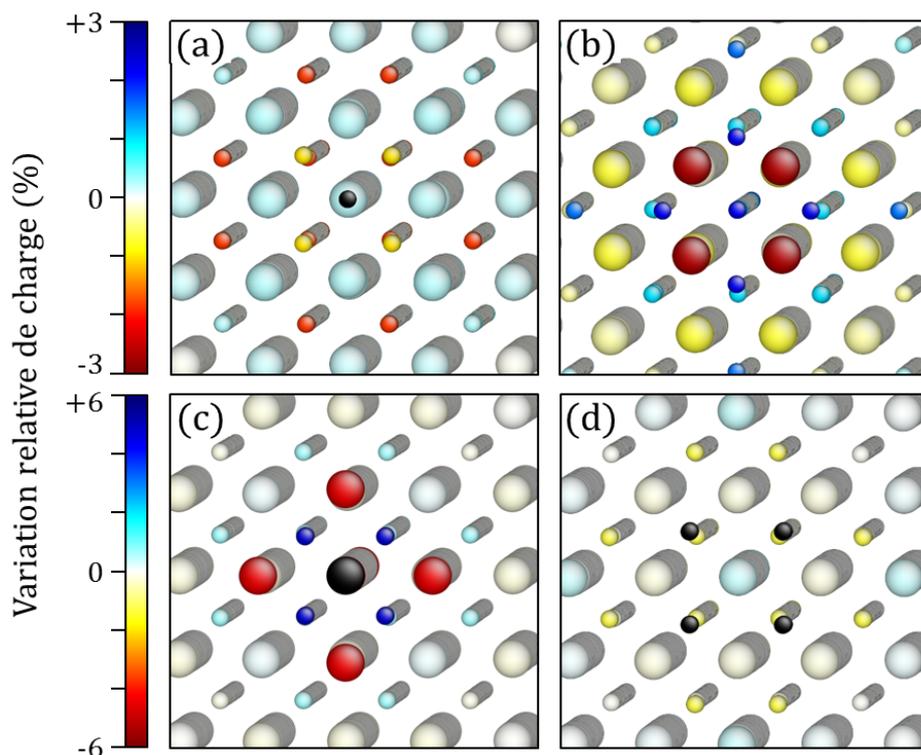


FIGURE 3.3 – Cartes de variation de charge des défauts ponctuels intrinsèques. (a) : interstitiel d'oxygène. (b) : lacune d'oxygène. (c) : interstitiel d'uranium. (d) : lacune d'uranium. La variation de charge des atomes en noir est plus basse que la limite inférieure de l'échelle.

chargé O^{2-} est compensé en DFT par deux cations U^{5+} . Or la distance $\text{U}^{5+}-\text{O}^{2-}$ est plus faible que la distance $\text{U}^{4+}-\text{O}^{2-}$ dans le cristal parfait car les interactions coulombiennes attractives entre ces ions de charges de signes opposés sont alors plus importantes. Ces variations d'énergie coulombienne sont plus importantes que les variations d'énergie de répulsion à courte portée, qui elles ont un effet inverse sur les volumes de relaxation des défauts d'oxygène. Un raisonnement similaire explique la dilatation due à la présence d'une lacune d'oxygène en DFT+U car cette lacune est compensée par des cations U^{3+} . Puisque qu'il n'y a pas de cations U^{3+} dans nos calculs, la lacune contracte légèrement le cristal. L'étude de la répartition des charges autour des défauts dans nos simulations permet donc d'expliquer le mauvais comportement de SMTB-Q vis-à-vis des méthodes ab-initio et du comportement observé de l' UO_2 .

Nous étudions également la répartition et la valeur des différences de charges atomiques pour les défauts ponctuels. Les variations relatives des charges $\delta Q_X/Q$ ont été calculées par l'équation 3.1 présentée dans la section 3.1.3. Les configurations atomiques des défauts ponctuels intrinsèques ainsi que l'état de charge des atomes proches des défauts sont présentés sur la figure 3.3. Les atomes coloriés en noir ont une variation de charge inférieure à la limite basse de l'échelle de variation des charges (ils sont donc plus covalents que tous les autres atomes). Ces atomes sont l'interstitiel d'oxygène (sous-figure a), l'interstitiel d'uranium (sous-figure c) et les 8 oxygènes voisins de la lacune d'uranium (sous-figure d). Nous pouvons voir que les variations des charges sont négligeables au delà des 3^{ème} ou 4^{ème} voisins des défauts. Tous les voisins à la même distance du défaut voient leur charge varier de la même façon. Par exemple, les 8 atomes d'oxygènes autour de la lacune d'uranium (figure 3.3 (d)) portent une charge de $-1,31 e$ (contre $-1,49 e$ dans le cristal parfait). On peut également noter que les interstitiels d'oxygène et d'uranium portent une charge environ égale à $2/3$ de la charge qu'ils porteraient s'ils étaient sur des sites du cristal parfait. La charge de l'interstitiel d'oxygène vaut $-1,13 e$ ($-1,49 e$ dans le cristal parfait) et la charge de l'interstitiel d'uranium vaut $+2,13 e$ ($2,98 e$ dans le cristal parfait).

Ainsi, la répartition des charges est très différente de celle observée en DFT pour les défauts

TABLEAU 3.6 – Énergie de formation et volume de relaxation de la paire de Frenkel d'oxygène calculés pour des interstitiels et lacunes pris séparément ou dans une seule cellule.

Approximation	Énergie de formation (eV)	Volume de relaxation (\AA^3)
Défauts isolés neutres	4,247	4,00
Une seule cellule	4,242	6,54

neutres. Nous ne créons pas avec SMTB-Q de cations chargés 3+ ou 5+. Nous ne reproduisons donc pas les variations de distances U-O dues aux variations locales des interactions coulombiennes. Ce constat explique alors pourquoi le potentiel à charge variable (SMTB-Q) ne reproduit pas les volumes de relaxation des défauts ponctuels. Cette conclusion devrait pouvoir s'appliquer à d'autres potentiels à charge variable dans UO_2 . Cette répartition des charges est cependant qualitativement similaire à celle observée en DFT+U autour des défauts chargés. Les défauts ponctuels ne sont simplement plus compensés par des cations trivalents ou pentavalents. Les densités de charge des atomes autour des défauts se retrouvent alors modifiées. Nous pouvons donc expliquer pourquoi SMTB-Q reproduit les énergies de formation ab-initio de défauts stœchiométriques chargés. La répartition des charges autour des défauts est semblable à celle obtenue en DFT+U pour ces défauts chargés.

D'après l'étude du principe d'équilibration des charges présentée dans la section précédente, on peut penser que les défauts ponctuels en potentiels empiriques à charges variables sont toujours neutres. Nous avons pour cette raison modélisé jusqu'à présent des défauts intrinsèques isolés dans des cellules de charge nulle, donc des défauts neutres. Nous pouvons cependant vérifier si ces défauts sont en réalité chargés ou non et quantifier cette charge éventuelle en modélisant des défauts stœchiométriques isolés dans une même cellule et en déterminant si les défauts intrinsèques constituant ces défauts stœchiométriques localisent des charges électriques.

Nous avons réalisé cette étude uniquement pour la paire de Frenkel d'oxygène. Pour cela, on a inséré un interstitiel et une lacune d'oxygène positionnés respectivement au centre et à un coin d'une cellule cubique d' UO_2 de dimensions $10 \times 10 \times 10 a_0$. Les deux défauts sont alors distants de plus de 9 nm et n'interagissent donc pas. Cette paire de Frenkel a été relaxée en énergie et en volume par le même processus que celui décrit au début de cette section. L'énergie de formation et le volume de relaxation de cette paire de Frenkel sont indiqués dans le tableau 3.6. et sont comparés à ces mêmes propriétés calculées à partir des défauts ponctuels séparés modélisés précédemment. Si la différence d'énergie de formation de la paire de Frenkel simulée par les deux approches est négligeable, il n'en est pas de même pour le volume de relaxation. La paire de Frenkel dilate plus le cristal lorsqu'elle est modélisée dans une seule boîte de simulation que lorsque ses constituants sont neutres et pris séparément.

Le seul élément qui semble permettre d'expliquer cette différence est la localisation de charges à proximité des défauts. Nous l'avons quantifiée. Celle-ci peut être définie à une distance r d'un défaut comme la somme des charges atomiques dans une sphère de rayon r centrée sur le défaut à laquelle on retranche la somme des charges des atomes du cristal parfait contenu dans cette sphère. Celle-ci est nommée $\delta Q[X]$ pour un défaut X ($X = O_I$ ou V_O). Les expressions de $\delta Q[O_I]$ et de $\delta Q[V_O]$ sont les suivantes :

$$\delta Q[O_I](r) = Q[O_I] + \sum_{d(A,O_I) < r} (Q_A - Q_A^0) \quad (3.9)$$

$$\delta Q[V_O](r) = -Q_O^0 + \sum_{d(A,V_O) < r} (Q_A - Q_A^0) \quad (3.10)$$

Dans ces expressions, $d(A,X)$ désigne la distance entre l'atome A et le défaut X . Q_A^0 est la charge de l'atome A dans le cristal parfait. Si l'interstitiel et la lacune sont chargés, ces deux grandeurs devraient tendre vers des valeurs constantes non-nulles et opposées. Nous avons tracé l'évolution

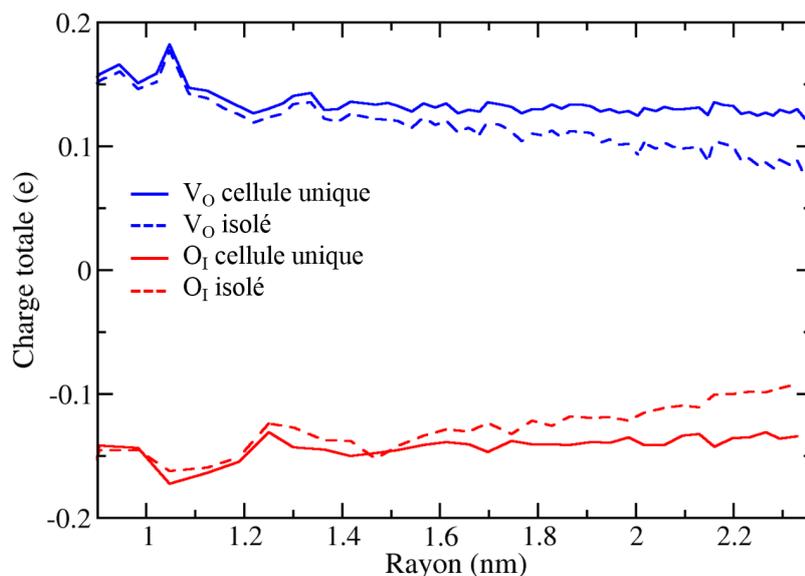


FIGURE 3.4 – Localisation des charges pour la paire de Frenkel d’oxygène simulée dans une seule cellule. L’évolution de la charge de l’interstitiel (resp. la lacune) donnée par l’équation 3.9 (resp. 3.10) en fonction de la distance au défaut est indiquée en trait plein rouge (resp. bleu). Ces mêmes fonctions calculées pour des défauts séparés sont indiquées en traits pointillés.

de cette charge de défauts sur la figure 3.4 en trait plein rouge (pour l’interstitiel) et bleu (pour la lacune). Nous pouvons remarquer que la charge des défauts converge rapidement (à partir de 1,5 nm) vers une valeur de $-0,135 e$ pour l’interstitiel et de $+0,135 e$ pour la lacune. Les défauts sont donc légèrement chargés. Cette différence de charge entre les deux approches permet d’expliquer pourquoi le volume de relaxation de la paire de Frenkel est différent suivant l’approche utilisée. Néanmoins, les énergies de formation de la paire de Frenkel neutre et chargée sont quasiment identiques. Dans des cellules plus grandes, de dimension égales à $20 \times 20 \times 20 a_0^3$, nous calculons la même énergie de formation et les mêmes charges de défauts. Ainsi, il n’y a pas d’effet de taille de boîte sur le calcul de ces charges.

Ces charges de défauts ont également été calculées pour l’interstitiel et la lacune isolés et sont indiquées en traits pointillés sur la figure 3.4. Ces charges convergent comme attendu (mais lentement) vers 0.

Ainsi, la répartition des charges autour des défauts permet d’expliquer pourquoi SMTB-Q reproduit mieux les énergies de formation ab-initio de défauts stœchiométriques chargés et pourquoi les volumes de relaxation des défauts intrinsèques ne sont pas en accord avec les résultats de DFT. Les défauts préfèrent être légèrement chargés. Le volume de relaxation de ces défauts légèrement chargés sera différent de celui des défauts neutres.

3.2.3 Migration des défauts ponctuels neutres

Nous avons ensuite calculé les barrières de migration des défauts ponctuels intrinsèques (interstitiels ou lacunes d’oxygène ou d’uranium) à température nulle. Pour les lacunes, nous n’avons considéré que les chemins de migration les plus courts, d’un vecteur $1/2[100]$ pour la lacune d’oxygène et d’un vecteur $1/2[110]$ pour la lacune d’uranium. Nous avons considéré deux chemins pour la migration de l’interstitiel d’oxygène d’un vecteur $1/2[110]$: la migration directe de l’oxygène d’un site interstitiel à l’autre et la migration indirecte. Les migrations indirectes font intervenir plusieurs atomes mobiles. Le déplacement total peut s’écrire comme la somme des déplacements de chaque atome participant à la migration. Au cours d’une migration indirecte, l’oxygène interstitiel rejoint un site tétraédrique du réseau c.f.c des uraniums en déplaçant l’oxygène occupant ce site vers un site interstitiel voisin. Le déplacement total correspond alors à la somme

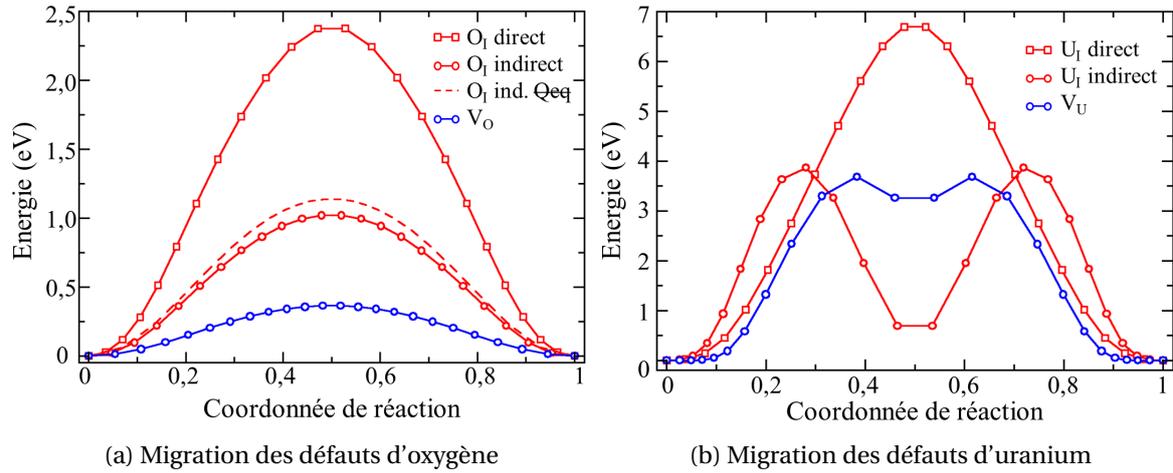


FIGURE 3.5 – Chemins de migration des défauts ponctuels intrinsèques (lacunes et interstitiels d'uranium (3.5b) et d'oxygène (3.5a)). Sur les deux figures, les courbes en bleu correspondent aux migrations de lacunes et les courbes en rouge aux migrations d'interstitiels. Pour les interstitiels, les chemins symbolisés par des carrés/ronds correspondent à des migrations directes/indirectes. Le chemin en pointillé rouge pour la migration indirecte d' O_I a été obtenu sans équilibration des charges.

$1/2[110] = 1/4[111] + 1/4[1\bar{1}\bar{1}]$. Pour les interstitiels d'uranium, nous avons également considéré le chemin de migration direct $1/2[110]$ et indirect $1/2[110] = 1/2[100] + 1/2[010]$.

Les calculs de barrières de migration ont été réalisés par la méthode NEB, décrite dans la section 2.2.1 dans des cellules cubiques de dimensions $5 \times 5 \times 5 a_0^3$ contenant chacune un défaut. Les configurations initiales ont été minimisées par le même processus que celui utilisé dans la section précédente pour le calcul des énergies de formation. Tous les chemins de migration ont été interpolés linéairement entre la configuration initiale et la configuration finale sur 24 images. Les charges des ions ont également été interpolées linéairement. Les minimisations d'énergie ont été réalisées sur chaque image avec l'algorithme FIRE.

Les barrières de migration calculées sont présentées en figure 3.5a pour les défauts d'oxygène et en figure 3.5b pour les défauts d'uranium. La migration de l'interstitiel d'oxygène se produit préférentiellement par le mécanisme indirect (barrière de 2,40 eV pour la migration directe et 1,02 eV pour la migration indirecte) et la barrière de migration est plus faible pour les lacunes que pour les interstitiels d'oxygènes (0,36 eV contre 1,02 eV). La migration de la lacune d'uranium s'effectue avec une barrière d'énergie de 3,68 eV et admet un minimum local au milieu du chemin de migration. Ces données sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et issus de modélisations ab-initio (pour la migration de défauts neutres) présentés dans le tableau 3.7. Nos énergies de migration sont comparables aux valeurs issues de calculs ab-initio pour les défauts d'oxygène et pour la lacune d'uranium et sont dans l'intervalle des valeurs obtenues expérimentalement. Ces

TABEAU 3.7 – Énergies de migration de l'interstitiel d'oxygène et des lacunes d'oxygène et d'uranium (en eV) calculées avec SMTB-Q et comparées aux données issues d'études expérimentales [34–40] et de modélisations ab-initio [45; 46] en GGA+U pour les défauts neutres et chargés.

	O_I	V_O	V_U
Expérimentales	0,67-1,3	0,38-0,6	2,3-5,6
DFT défauts chargés	0,48	0,40	3,49
DFT défauts neutres	1,14	0,38	3,97-4,40
SMTB-Q défauts neutres	1,02	0,36	3,68

résultats confirment, d'une part, que la diffusion de l'oxygène est plus rapide que celle de l'uranium et, d'autre part, que les oxygènes diffusent préférentiellement par le mécanisme lacunaire. Les barrières de migration de l'interstitiel d'uranium sont plus élevées (3,8 et 6,7 eV) que celle de la lacune. La migration indirecte de l'interstitiel d'uranium présente un minimum très marqué au milieu du chemin. La migration observée par ce mécanisme n'a pas de sens physique : au minimum local d'énergie, les deux atomes d'uranium sont superposés. Cette superposition est rendue possible car aucun terme de répulsion entre atomes d'uranium n'est présent dans les équations du potentiel SMTB-Q et car les interactions coulombiennes ne sont pas calculées avec des charges ponctuelles si les atomes sont proches. Cette superposition aurait pu éventuellement être évitée si nous avions considéré un chemin initial qui conserve au mieux les distances interatomiques (donc un autre chemin qu'une interpolation linéaire). Nous n'avons pas considéré d'autre chemin car les interstitiels d'uranium sont des défauts minoritaires dans UO_2 , et nos calculs sur la formation des défauts de la section précédente vont en ce sens.

Nous avons également voulu déterminer l'impact de l'équilibration des charges sur ces chemins de migration. Nous avons d'abord calculé par NEB la migration de l'interstitiel d'oxygène sans équilibration des charges. Plus précisément, les configurations initiales et finales ont bien été minimisées avec le processus d'équilibration des charges. Sur le chemin, les charges atomiques ont été interpolées linéairement mais n'ont pas été autorisées à varier. Seules les positions atomiques ont été relaxées au cours de la NEB. Ce chemin de migration est présenté en trait en pointillés rouge sur la figure 3.5a. Si nous n'avons pas observé de différence majeure entre les déplacements atomiques avec ou sans la Q_{eq} , l'équilibration des charges s'accompagne d'une diminution de la barrière de migration de l'ordre de 10% et a donc un impact sur ces chemins de migration.

Le principe de la NEB nous assure que les positions des atomes de deux images successives restent proches au cours de la minimisation d'énergie, car les configurations atomiques de ces deux images sont reliées par des forces de ressort. Ceci n'est pas vrai pour les charges des atomes. Aucune force de ressort n'assure que les charges évoluent de façon continue au cours du chemin. Nous avons voulu vérifier qu'aucune variation importante de charge ne se produisait au cours de nos calculs NEB. Nous avons tracé sur la figure 3.6 l'évolution de la charge des atomes participant à la migration directe (un atome, sous-figure 3.6a) et indirecte (deux atomes, sous-figure 3.6b) de l'interstitiel d'oxygène. On n'observe pas de variations importantes de charges entre deux points consécutifs. Pour le mécanisme direct, le chemin présente un minimum local aux coordonnées de réaction 0,28 et 0,72 sans que le sens de variation de l'énergie ne soit impacté. On remarque que pour les deux mécanismes de migration, les atomes se déplaçant ont une charge plus faible (et

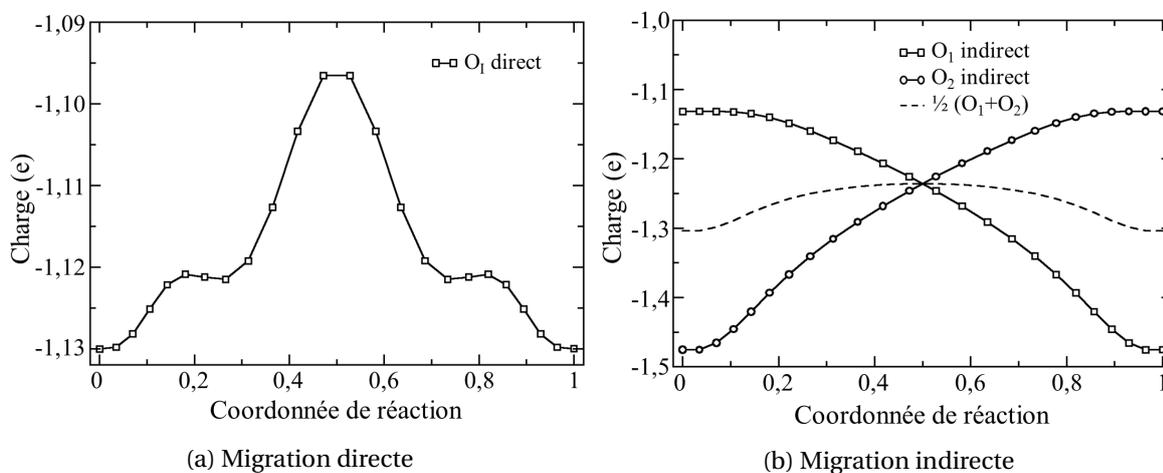


FIGURE 3.6 – Évolution de la charge des atomes se déplaçant lors des migrations d'interstitiels d'oxygène. Deux atomes sont mobiles pour le mécanisme indirect. La charge moyenne de ces deux atomes est indiquée en traits pointillés.

donc forment des liaisons plus covalentes) au niveau des maxima des chemins d'énergie.

Ainsi, nous déduisons de ces calculs et de cette discussion que le potentiel SMTB-Q est capable de modéliser les mécanismes de migration des défauts ponctuels d'oxygène dans UO_2 et de reproduire les barrières de migration expérimentales et calculées en DFT pour les défauts neutres. Dans la section précédente, nous avons vu que nos calculs reproduisaient les énergies de formation des défauts de Frenkel et de Schottky chargés. Nous voyons donc que ce potentiel à charges variables reproduit suivant les cas les propriétés de défauts neutres ou chargés. Les énergies en question (de formation et de migration) sont néanmoins en accord avec les expériences et sont meilleures que celles obtenues par les potentiels empiriques de paires [108].

Résumé

Nous avons validé le potentiel SMTB-Q pour UO_2 en étudiant les propriétés des défauts ponctuels (interstitiels et lacunes d'oxygène et d'uranium) à 0K. Nous avons d'abord montré qu'il n'était pas possible de modéliser des défauts électroniques, car la façon dont les charges sont équilibrées reproduisait les propriétés d'un conducteur électrique (pas de gap électronique). Ce résultat peut s'étendre à n'importe quel cristal simulé avec un potentiel empirique à charges variables. L'étude des différentes propriétés de défauts ponctuels nous a permis de mieux comprendre l'influence de l'équilibration par le principe d'égalisation des électronégativités sur ces défauts. SMTB-Q reproduit les énergies de formation des défauts de Frenkel et de Schottky expérimentales et obtenues en DFT+U pour des défauts chargés, bien que nous modélisons des défauts neutres. Comme les calculs DFT et contrairement aux observations, nous avons montré que les lacunes d'uranium sont plus stables que les interstitiels d'oxygène à faible sur-stœchiométrie. Les variations de volume induites par les défauts intrinsèques ne sont pas en accord avec les calculs ab-initio. La répartition des charges autour des défauts ponctuels permet d'expliquer les différences observées avec la DFT pour les énergies de formation et les volumes de relaxation de ces défauts. Nous avons aussi simulé la paire de Frenkel d'oxygène dans une seule cellule et avons constaté qu'elle était légèrement chargée. Enfin nous avons déterminé les chemins et barrières de migration des défauts neutres par la méthode NEB. Nos résultats reproduisent les mécanismes et les énergies de migration expérimentaux et issus de la DFT pour les défauts d'oxygène et la lacune d'uranium. L'équilibration des charges baisse légèrement les énergies sans modifier les chemins. Cependant, pour l'interstitiel d'uranium, des atomes se superposent au cours d'un des chemins considérés, car le potentiel SMTB-Q n'a pas de répulsion à courte portée entre atomes d'uranium.

Summary

We validate SMTB-Q potential for UO_2 with a study of point defect properties at 0K (oxygen and uranium interstitials and vacancies). We firstly show that we cannot model electronic defects, because the charge equilibration scheme leads to the simulation of an electric conductor (no electronic gap). This result is valid no matter which crystal is simulated or which variable charge potential is chosen. The study of point defects gave us a better knowledge about how the charge equilibration influences defect properties. Formation energies of Frenkel and Schottky defects are in good agreement with both experiments and DFT+U for charged defects, even if we modelled neutral defects. Like ab-initio and unlike experiments, we found that uranium vacancies are more stable than oxygen interstitials at low hyperstoichiometry. The volume variation induced by these defects are not consistent with ab-initio calculations. Charge repartition near the defects can explain the discrepancies in comparison with DFT calculations for defects formation energies and relaxation volumes. We also modelled the oxygen Frenkel pair with an in-cell approach and found that this defect is slightly charged. At last, we derived migration paths and barriers for neutral defects with NEB calculations. Our results reproduce well the experimental and ab-initio pathways and energies for oxygen defects and uranium vacancies. Charge equilibration slightly decreases NEB energies but does not affect energy paths. However, we found that along one of the paths considered for the uranium interstitial, some atoms are superimposed. The reason that explains this non-physical effect is the absence of short-range repulsive term between uranium atoms in the SMTB-Q potential.

3.3 Validation du potentiel SMTB-Q en température

Nous commençons d'abord par ajuster les paramètres de calcul en dynamique moléculaire (paramètres de l'équilibration des charges et pas de temps de calcul), puis nous effectuons des simulations pour déterminer l'évolution du paramètre de maille et du module d'incompressibilité en fonction de la température.

3.3.1 Ajustement des paramètres de calcul pour la dynamique moléculaire

Avant de caractériser le potentiel SMTB-Q en température en déterminant l'évolution des propriétés volumiques, nous ajustons les variables de calcul en dynamique moléculaire dans l'objectif de pouvoir réaliser des calculs rapides dans les ensembles thermodynamiques NVT et NPT. Nous avons vu dans la partie méthode que l'algorithme utilisé pour l'équilibration des charges ne conservait pas l'énergie. N. Salles [142] a montré que celle-ci décroît linéairement au cours du temps à l'équilibre dans l'ensemble microcanonique. Les paramètres de l'équilibration des charges sont le nombre maximal d'itérations n_{loop} et le critère de convergence des électronégativités $\delta\chi$. Nous avons réalisé des calculs dans l'ensemble NVE pour des cellules de dimension $5 \times 5 \times 5 a_0$ avec un pas de temps de 0,5 fs pour vérifier que l'énergie n'était effectivement pas conservée. Nous indiquons dans le tableau 3.8 les paramètres de l'équilibration des charges, la dérivée temporelle de l'énergie totale (qui varie linéairement) et le temps de calcul total pour chaque simulation. Nous nommons ces différentes paramétrisations Qeq6 à Qeq3. La paramétrisation Qeq4 est celle par défaut et qui a été utilisée pour les calculs à 0K dans les deux sections précédentes. Nous pouvons voir que la variation d'énergie au cours de la simulation est environ proportionnelle au critère de précision $\delta\chi$. De plus, les temps de calcul sont divisés par un facteur 8 entre Qeq6 et Qeq3. L'équilibration des charges est donc la partie limitante du calcul du potentiel. En effectuant des simulations similaires dans l'ensemble NPH (par ajout d'un barostat), nous observons que l'enthalpie n'est pas conservée et suit la même décroissance linéaire que l'énergie dans l'ensemble NVE. Ainsi, il n'est pas non plus possible d'effectuer des simulations dans l'ensemble NPH avec un potentiel à charges variables.

Nous avons par la suite effectué des simulations dans les ensembles NVT et NPT à 300K avec ces quatre paramétrisations de l'équilibration des charges. Le paramètre d'amortissement de la température est fixé à 10 pas de temps. L'évolution de la différence d'énergie de cohésion du cristal pour les paramétrisations Qeq3, Qeq4 et Qeq5 par rapport à Qeq6 est présentée sur la figure 3.7. Nous observons que pour une paramétrisation donnée de la Qeq, l'évolution de l'énergie diverge de la paramétrisation Qeq6 plus précise à partir de quelques picosecondes. Les calculs réalisés ne correspondent donc pas exactement à des simulations dans l'ensemble canonique. Néanmoins, nous observons que les valeurs moyennes d'équilibre de toutes les grandeurs thermodynamiques calculées (énergie interne, énergie totale, pression, charge moyenne des atomes d'oxygène) sont

TABLEAU 3.8 – Essais de calculs dans l'ensemble NVE pour différentes paramétrisations de l'équilibration de charges Qeq6 à Qeq3 (n_{loop} et $\delta\chi$). La dérivée temporelle de l'énergie $\partial E/\partial t$ et le temps de calcul total t_{tot} sont indiqués dans les deux dernières colonnes.

	n_{loop}	$\delta\chi$	$\partial E/\partial t$ (eV/ps)	t_{tot} (h)
Qeq6	10000	10^{-6}	$-1,34.10^{-3}$	96,9
Qeq5	10000	10^{-5}	$-1,69.10^{-2}$	61,6
Qeq4	7000	10^{-4}	$-1,94.10^{-1}$	34,1
Qeq3	1000	10^{-3}	-1,81	12,0

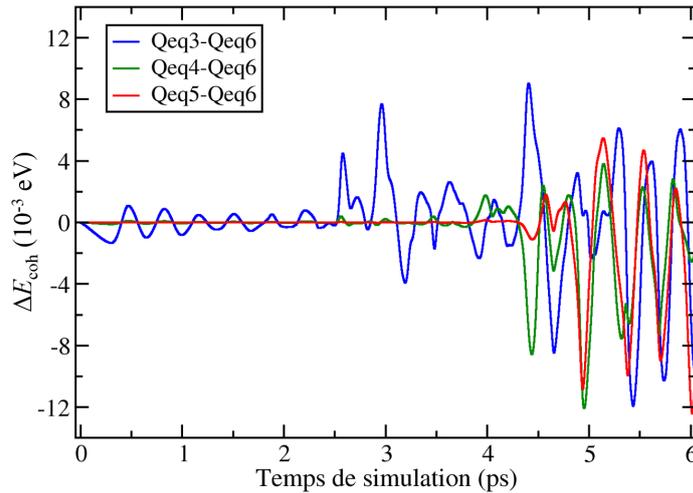


FIGURE 3.7 – Différence d'énergie de cohésion pour les paramétrisations Qeq3, Qeq4 et Qeq5 par rapport à Qeq6 en simulations NVT à l'équilibre.

identiques pour toutes les simulations réalisées. De plus, les différences d'énergie de cohésion sont limitées à quelques meV entre les différentes précisions de calcul des charges. Nous en déduisons que la variation des charges n'affecte pas l'équilibre obtenu en dynamique moléculaire thermostatée. Nous pouvons donc penser que la non-conservation de l'énergie est contrebalancée par le thermostat : celui-ci injecte l'énergie perdue par le biais de l'équilibration des charges pour maintenir la température. Nous observons un comportement similaire lors de simulations dans l'ensemble NPT avec un paramètre d'amortissement de la pression égal à 100 pas de temps. Ainsi, peu importe la précision du calcul des charges, les valeurs moyennes à l'équilibre des grandeurs thermodynamiques sont conservées par ajout d'un thermostat. Nous pouvons donc choisir dans nos calculs la paramétrisation Qeq3, qui est la plus rapide (voir le tableau 3.8). Nous n'avons pas choisi de faire varier la fréquence d'équilibration des charges : elle est effectuée tous les pas de temps dans tous nos calculs.

Nous avons ensuite fait varier le pas de temps de calcul (jusqu'alors fixé à 0,5 fs). Nous avons effectué des simulations dans l'ensemble NVT à 300K. On a sélectionné des pas de temps égaux à 0,1 fs, 0,2 fs, 0,5 fs et 1 fs. Nous observons que les valeurs d'équilibre des grandeurs thermodynamiques ne changent pas même avec le plus grand pas de temps au bout des 10 ps de simulation. Nous avons au final choisi d'effectuer nos calculs en dynamique moléculaire avec un pas de temps de 0,5 fs.

3.3.2 Évolution des propriétés volumiques en température

Nous avons calculé en dynamique moléculaire l'évolution du paramètre de maille d' UO_2 en fonction de la température. Nous avons pour cela réalisé des simulations de 10 ps dans l'ensemble NPT à température constante dans une gamme de température allant de 300K à 3000K avec un pas de 100K. Nos cellules ont une taille égale à $8 \times 8 \times 8 a_0^3$. Nous avons choisi des vitesses initiales aléatoires pour chacune de nos simulations. De plus, nous avons au départ des simulations modifié le paramètre de maille de la cellule cubique pour prendre en compte l'expansion thermique expérimentale. Ce choix permet de limiter le temps de relaxation du volume à haute température. Des relaxations orthorhombiques des super-cellules sont autorisées. Le paramètre de maille est alors calculé comme la moyenne temporelle sur les 5 dernières picosecondes (nous avons vérifié pour toutes les simulations que l'équilibre était alors atteint) des trois paramètres de maille. L'évolution obtenue du paramètre de maille est représentée sur la figure 3.8a. Celle-ci est comparée à l'évolution expérimentale du paramètre de maille de l' UO_2 , calculée d'après diverses études

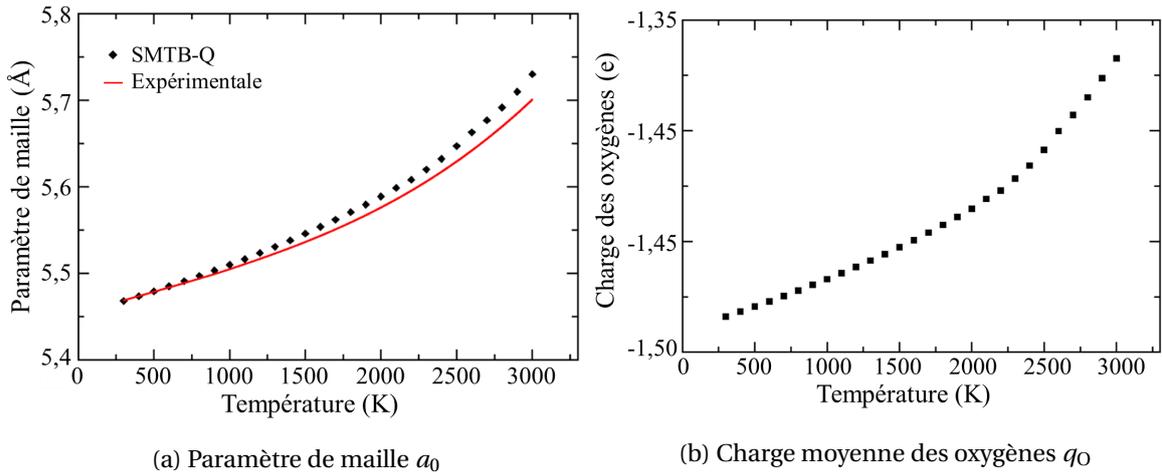


FIGURE 3.8 – Évolution des propriétés du cristal parfait à l'équilibre en fonction de la température.

d'expansion thermique compilées par Fink [17] avec pour référence un paramètre de maille égal à 5,47 Å à température ambiante.

Nos résultats sont en très bon accord avec l'évolution expérimentale du paramètre de maille. Nous observons également un accroissement de l'expansion thermique à haute température (au-delà de 2000K à 2500K). Les valeurs que nous avons calculées sont néanmoins légèrement surestimées à très haute température. A 3000K, notre paramètre de maille est égal à 5,73 Å, alors qu'il vaut 5,70 Å expérimentalement.

Nous avons également déterminé l'évolution de la charge des atomes d'oxygène en fonction de la température à partir des mêmes simulations. Cette évolution est caractéristique de la variation d'ionicité des liaisons U-O. Ces résultats sont tracés sur la figure 3.8b. Nous pouvons voir que la charge des atomes d'oxygène augmente en fonction de la température. Cette évolution de charge moyenne est similaire à l'évolution du paramètre de maille. Elle est reliée plutôt à l'agitation thermique qu'à la variation de volume. En NPT à 300K, la charge moyenne de l'oxygène à l'équilibre vaut -1,484 e. En NVT à 300K au volume d'équilibre à 0K, la charge moyenne de l'oxygène est très proche et vaut -1,482 e. A température nulle, les charges du cristal parfait relaxé et du cristal parfait au volume de 300K sont également très proches (-1,490 e et -1,492 e respectivement). Elles sont néanmoins toutes deux plus faibles que la charge à 300K calculée à ces deux volumes.

Enfin, nous avons étudié l'évolution du module d'incompressibilité en fonction de la température. Si celui-ci peut-être déterminé à partir des constantes élastiques, il peut aussi être défini comme le coefficient de la réponse en contrainte à une déformation en compression ou en dilatation isotrope. Pour le déterminer, nous avons réalisé des simulations dans l'ensemble NVT pour lesquelles nous avons fixé la différence de volume à $\pm 1000 \text{Å}^3$ par rapport au volume de la configuration relaxée en NPT à $P = 0$. Les configurations initiales (de dimensions $8 \times 8 \times 8 a_0^3$) proviennent des simulations précédentes. Les simulations ont été réalisées en compression et en dilatation aux températures de 300K, 600K, 1000K, 1500K et 2000K sur des temps de simulation de 100 ps. Les pressions calculées par LAMMPS dans ces simulations ont été moyennées sur une durée de 50 ps. Le module d'incompressibilité B peut alors être calculé par la formule suivante :

$$B = -V \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad (3.11)$$

où V est le volume de la cellule à $P = 0$ et ΔV est la variation de volume imposée entre les cellules en compression et en dilatation ($\Delta V = 2000 \text{Å}^3$). ΔP est la variation de pression correspondant à cette variation de volume. Le module calculé est alors ajusté par la relation linéaire $B(T) = B_0 + \epsilon T$. Nous déduisons de cette équation $B_0 = 215 \text{ GPa}$. Cette valeur est très proche du module à 0K que nous avons déterminé à partir des calculs de constantes élastiques C_{ij} dans la section 3.1.1 ($B_0 =$

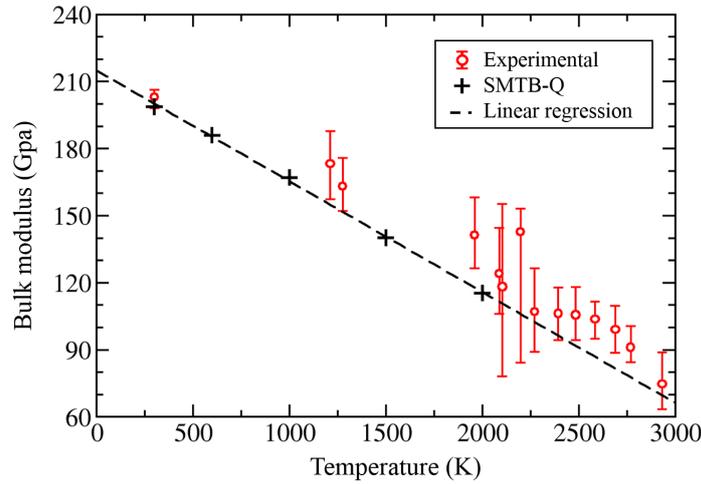


FIGURE 3.9 – Évolution du module d'incompressibilité en fonction de la température (croix noires) et son ajustement linéaire (trait noir en pointillés). Nous indiquons les valeurs expérimentales rapportées par Hutchings *et al.* [22] par les cercles et intervalles rouges.

211 GPa). Nous validons ainsi l'approche que nous avons utilisée. Le coefficient ϵ de l'ajustement linéaire est égal à $-0,0496 \text{ GPa.K}^{-1}$.

L'évolution du module d'incompressibilité en fonction de la température est tracée sur la figure 3.9. Celle-ci est comparée aux mesures expérimentales rapportées par Hutchings *et al.* [22]. L'évolution expérimentale est bien reproduite par le potentiel SMTB-Q. Nous pouvons également comparer notre module en température à celui calculé par Cooper *et al.* [128] avec le potentiel empirique de Cooper par un processus similaire. Même si leur module à 0K est légèrement différent du nôtre (226 GPa), nous obtenons un coefficient ϵ très proche du leur ($-0,05 \text{ GPa.K}^{-1}$).

Nous montrons donc que le potentiel SMTB-Q est également capable de reproduire l'évolution expérimentale en température des propriétés volumiques de l' UO_2 (paramètre de maille et module d'incompressibilité) avec une précision similaire au récent potentiel à N-corps de Cooper [128].

Résumé

Nous avons d'abord fixé des valeurs pour les paramètres du calcul en dynamique moléculaire. Bien que l'énergie (resp. l'enthalpie) ne soit pas conservée dans l'ensemble NVE (resp. NPH) à cause de l'équilibration des charges, les simulations avec un thermostat fournissent des résultats corrects. L'équilibre est atteint et les valeurs moyennes des grandeurs thermodynamiques sont conservées même avec la paramétrisation du calcul des charges la moins précise parmi celles considérées. Nous avons choisi cette paramétrisation la moins précise pour pouvoir effectuer des calculs rapides. Nous avons fixé le pas de temps à 0,5 fs : cette valeur n'affecte pas la DM à 300K sur 10 ps pour le cristal parfait. Dans un second temps, nous avons déterminé l'évolution du paramètre de maille et du module d'incompressibilité en fonction de la température. L'évolution du paramètre de maille est en très bon accord avec les observations expérimentales. Le module d'incompressibilité calculé à différentes températures est également en très bon accord avec les résultats expérimentaux et le coefficient de la variation linéaire en fonction de la température est très proche de celui calculé par Cooper *et al.* [128] avec le potentiel à N-corps de Cooper.

Summary

We firstly fixed the values of molecular dynamics parameters. Even if NVE (resp. NPH) calculations are not energy (resp. enthalpy) conservative because of the charge equilibration scheme, simulations with a thermostat give correct results. Equilibrium is reached and the mean value of thermodynamic properties are accurately estimated for every precision considered in the charge derivation process. We chose the less accurate charge equilibration parametrization to speed up calculations. We fixed a 0,5 fs timestep, because this value does not affect MD simulations at 300K during 10 ps in a perfect crystal. Secondly, we computed the temperature variation of the lattice parameter and the bulk modulus. The evolution of the lattice parameter is in excellent agreement with experiments. The bulk modulus computed at various temperatures is also in good agreement with experiments and the coefficient of its linear variation is very similar to the one computed by Cooper *et al.* [128] with the Cooper many-body potential.

Chapitre 4

Configurations stables des dislocations droites dans UO_2

Sommaire

4.1 Fautes d'empilement généralisées dans les plans {100}, {110} et {111}	80
4.1.1 Méthode de calcul des surfaces d'énergie de fautes d'empilement dans UO_2	80
4.1.2 Énergies de fautes "contraintes"	83
4.1.3 Énergies de fautes "relaxées"	84
4.1.4 Discussion des résultats	88
4.2 Modélisation de dislocations droites	90
4.2.1 Création et relaxation des dipôles de dislocations	90
4.2.2 Structures des cœurs de dislocation	91
4.2.3 Énergie de ligne et rayon de cœur des dislocations	96

Préambule

Nous déterminons dans ce chapitre les configurations stables des dislocations droites dans UO_2 . Nous avons d'abord modélisé les fautes d'empilement par deux méthodes que nous commençons par décrire. Ces calculs de fautes d'empilement permettent de déterminer si les dislocations peuvent se dissocier, mais également dans quels plans il est le plus probable d'observer des cœurs de dislocation étendus. Nous simulons ensuite des dipôles de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ et vis $1/2\langle 110 \rangle$ en statique et en dynamique moléculaire à partir de différentes configurations de cœur initiales pour déterminer celles qui sont les plus stables. Nous caractérisons ensuite les configurations stables de chaque dislocation en calculant leur énergie de ligne et en ajustant celle-ci dans le cadre de l'élasticité linéaire anisotrope.

4.1 Fautes d'empilement généralisées dans les plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$

Avant de modéliser de manière directe les dislocations droites dans le dioxyde d'uranium, nous commençons par déterminer si ces dislocations peuvent se dissocier ou non. Nous avons vu dans la section 1.2.2 qu'aucune dissociation de dislocation n'était observée dans UO_2 dans les trois plans de glissement observés expérimentalement ($\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$). Nous voulons vérifier ce point. Une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} peut se dissocier en deux partielles de vecteurs de Burgers respectifs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 tels que $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ séparées par une faute d'empilement si plusieurs conditions sont réunies. Premièrement, les vecteurs de Burgers des deux dislocations partielles doivent vérifier l'inégalité $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 > 0$ pour que la dissociation soit possible. Ensuite, la faute d'empilement créée doit être stable. Enfin, la distance de dissociation d entre les deux partielles peut être calculée à partir de leurs vecteurs de Burgers respectifs, du module de cisaillement G du cristal et de l'énergie de surface de la faute d'empilement γ [56] :

$$d = G \frac{\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2}{2\pi\gamma} \quad (4.1)$$

Si cette distance est supérieure à quelques fois la norme du vecteur de Burgers, la dissociation peut se produire. La faute d'empilement ainsi créée sera caractérisée par son plan de cisaillement et son vecteur de déplacement. Une dissociation de dislocation est représentée schématiquement sur la figure 4.1.

4.1.1 Méthode de calcul des surfaces d'énergie de fautes d'empilement dans UO_2

Pour déterminer si une quelconque dissociation peut avoir lieu, nous calculons par minimisation les énergies de fautes d'empilement dans les 3 plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$, soit les trois plans de glissement des dislocations. Outre le plan de cisaillement, ces fautes sont caractérisées par leur vecteur de déplacement noté \mathbf{d} , correspondant au cisaillement réalisé entre les deux demi-cristaux après la coupe. Pour qu'une faute soit créée, \mathbf{d} ne doit pas être un vecteur de périodicité du cristal. Même si la faute n'est pas stable, son énergie peut être calculée en imposant certaines restrictions sur les déplacements des atomes lors de la minimisation d'énergie et ce quel que soit le vecteur de déplacement appartenant au plan de faute. La fonction donnant l'énergie de faute γ en fonction de \mathbf{d} est appelée surface d'énergie de fautes d'empilement ou gamma surface (et notée γ -surface). Une condition nécessaire (mais pas suffisante) pour qu'une faute soit stable est qu'elle corresponde à un minimum d'énergie sur la γ -surface.

Pour calculer ces γ -surfaces, nous considérons des super-cellules de vecteurs de boîte L_x , L_y et L_z en conditions aux limites tripériodiques. Deux méthodes différentes peuvent être utilisées pour

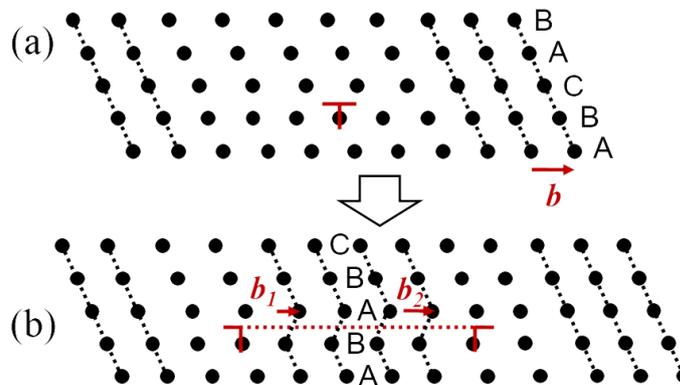


FIGURE 4.1 – Dissociation $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ d'une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} dans un réseau périodique 2D de séquence d'empilement $\dots ABCABC\dots$. (a) dislocation non dissociée. (b) dislocation dissociée. Le plan de faute est indiqué en trait pointillés rouges et modifie la séquence d'empilement $ABCABC \rightarrow ABABCA$.

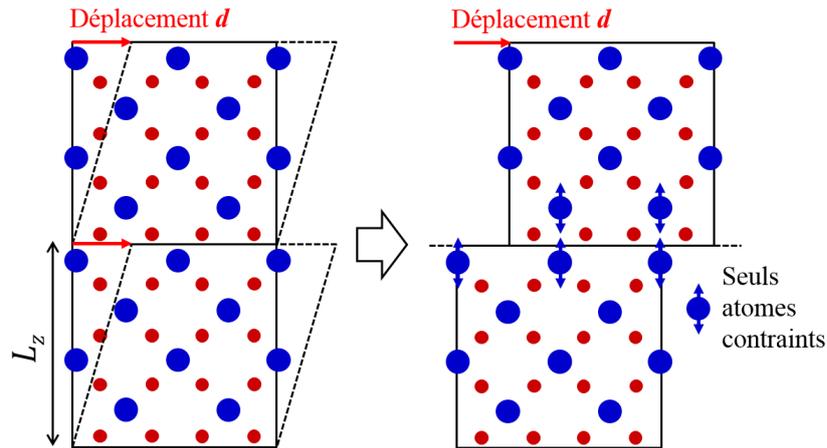


FIGURE 4.2 – Création d'une faute d'empilement de vecteur \mathbf{d} dans un plan $\{100\}$ d'une maille $2 \times 2 \times 2$ de la fluorine. Seuls les atomes d'uranium indiqués par des flèches sont astreints à se déplacer selon l'axe z dans le calcul des énergies de fautes "relaxées" (voir plus loin dans cette section).

introduire une faute d'empilement dans le plan (x, y) . La première consiste à déplacer d'un vecteur \mathbf{d} une moitié du cristal comprise entre les coordonnées $z = 0.25L_z$ et $z = 0.75L_z$ par exemple. Par cette transformation, deux fautes d'empilement de vecteurs \mathbf{d} et $-\mathbf{d}$ sont créées. Celles-ci sont séparées d'une distance égale à la demi-hauteur de la cellule de simulation. Cependant, suivant les symétries du cristal, les deux fautes créées ne sont pas identiques. Si l'on reprend l'exemple représenté sur figure 4.1, ce principe revient à modifier la séquence comme suit :

$$ABC|ABC|ABC \rightarrow ABC|BCA|ABC \quad (4.2)$$

Les "|" correspondent aux plans de coupe. Deux fautes $B - C$ et $A - A$ différentes sont alors créées. Cette séquence d'empilement ABC est justement celle des plans atomiques $\{111\}$ d'uranium dans la fluorine. Ainsi, cette méthode ne permet pas de modéliser individuellement les fautes d'empilement selon ces plans dans l' UO_2 .

La seconde méthode consiste à remplacer le vecteur de périodicité de la cellule L_z par $L_z + \mathbf{d}$ sans modifier les positions des atomes dans la boîte. Ce principe est représenté pour une supercellule cubique $2 \times 2 \times 2$ d' UO_2 et pour un vecteur \mathbf{d} compris dans un plan $\{100\}$ sur la figure 4.2. Le processus utilisé va alors former aux limites périodiques en $z = 0$ et $z = L_z$ des fautes d'empilement de vecteur \mathbf{d} . Ces fautes seront alors identiques et séparées d'une hauteur égale à L_z . Cette méthode présente donc l'avantage de pouvoir modéliser individuellement les fautes dans les plans $\{111\}$. Elle est donc choisie.

Dans les plans $\{100\}$, la séquence d'empilement est composée alternativement de plans d'uranium A et B et de plans d'oxygène O selon la séquence $\dots AOBO \dots$. Tous les plans de coupe sont équivalents. Dans les plans $\{110\}$, la séquence d'empilement est composée alternativement de plans stœchiométriques A et B . Comme pour les fautes $\{100\}$, une seule coupe est possible. Dans les plans $\{111\}$, la séquence d'empilement est $\dots cAb - aBc - bCa \dots$. Les lettres majuscules désignent des plans d'uranium et les lettres minuscules des plans d'oxygène. Les tirets désignent des plans constitués de sites interstitiels. Cette séquence est représentée sur la figure 4.3. Après réduction par les symétries du cristal, deux coupes non-équivalentes sont possibles : entre un plan d'uranium et un plan d'oxygène (U-O) ou entre deux plans d'oxygène (O-O). Cette seconde coupe est représentée en bas à gauche de la figure 4.3 pour un vecteur de déplacement correspondant à une séquence d'empilement particulière ($\mathbf{d} = 1/6[1\bar{2}1]$). Pour ces deux plans de coupe, ce processus est nommé cisaillement simple.

Un troisième processus de coupe, nommé cisaillement synchrone, est reporté dans la littérature pour les plans $\{111\}$ par Gaboriaud *et al.* [66] et est évoqué dans la section 1.2.3 car il permet de former une faute d'empilement supposément stable. Ce processus consiste, pour un vecteur

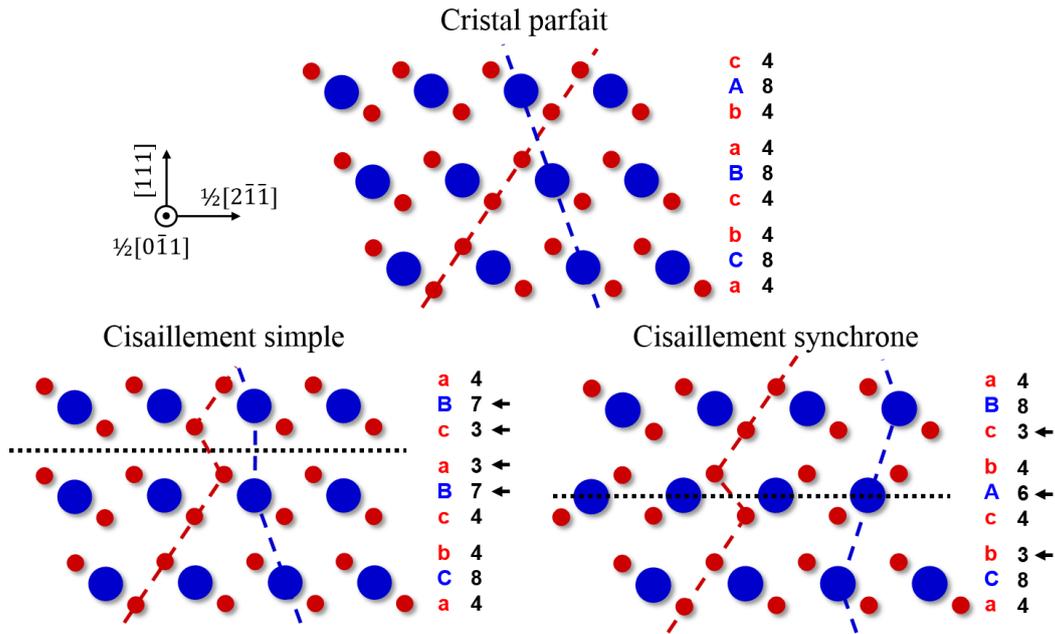


FIGURE 4.3 – Séquence d’empilement dans les plans $\{111\}$ (haut). Faute obtenue par cisaillement simple entre deux plans O-O (en bas à gauche) et par cisaillement synchrone (en bas à droite). La coordinence des atomes de chaque plan est indiquée à droite de la séquence d’empilement dans le cristal pour les deux cisaillements. Les modifications des coordinences par rapport au cristal parfait sont indiquées par des flèches.

\mathbf{d} à déplacer le cristal de part et d’autre d’un plan atomique d’uranium d’un vecteur $\mathbf{d}/2$ pour la partie supérieure au plan et $-\mathbf{d}/2$ pour la partie inférieure. La faute supposément stable formée est présentée en bas à droite de la figure 4.3. Ce processus de coupe ne permet cependant pas de former de dislocations dissociées. En effet, en suivant ce processus, un vecteur de déplacement égal à un vecteur de Burgers (soit un vecteur $1/2\langle 110 \rangle$) ne permet pas de défaire le cristal. Un déplacement d’un vecteur $2\mathbf{xb}$ sera nécessaire pour obtenir à nouveau un cristal parfait. La faute particulière obtenue par ce processus et présentée en figure 4.3 correspond à un vecteur de déplacement égal à $-2/3[1\bar{2}1]$ qui n’est alors pas équivalent en cisaillement synchrone au vecteur $1/3[1\bar{2}1]$.

Si l’on minimise l’énergie des structures de fautes d’empilement créées sans fixer aucune contrainte sur les déplacements atomiques, celles-ci vont se défaire pour reformer un cristal parfait. Une solution simple et généralement utilisée pour conserver la faute consiste à n’autoriser les atomes de la cellule à se déplacer que selon l’axe z perpendiculaire au plan de faute. Skelton *et al.* ont utilisé cette méthode pour le calcul de γ -surfaces dans UO_2 avec différents potentiels empiriques. La minimisation n’est alors plus effectuée sur $3N$ variables (les coordonnées des N atomes du système) mais sur N variables ($2N$ coordonnées atomiques sont fixées). Nous appelons les configurations créées par ce processus fautes "contraintes".

Il est néanmoins possible de conserver la structure de la faute en fixant bien moins de contraintes sur les déplacements atomiques. D’une part, il n’est nécessaire de restreindre le déplacement en z que pour les plans atomiques à proximité de la faute. D’autre part, on peut penser que les atomes d’oxygène au niveau de la coupe peuvent avoir une configuration différente de celle obtenue par la faute contrainte. On peut alors relaxer complètement les positions de tous les atomes d’oxygène. Le processus de relaxation revient alors à ne contraindre que les atomes des plans d’uranium adjacents à la faute. Ce principe est représenté sur la figure 4.2 (à droite). Les seuls atomes dont les déplacements sont contraints sont symbolisés par des flèches dans les directions $+z$ et $-z$. Nous nommons ce procédé "relaxé". Une approximation similaire a été utilisée dans la littérature par Yadav *et al.* [167] : ils ont minimisé l’énergie de fautes d’empilement dans

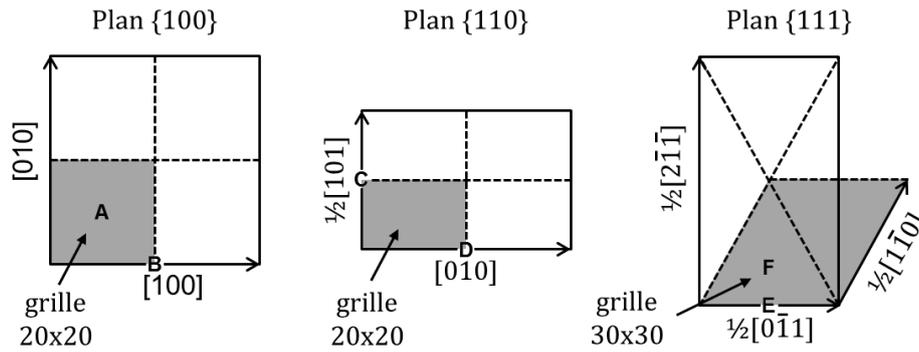


FIGURE 4.4 – Formes des cellules (en trait pleins noirs) et grilles de calcul pour les γ -surfaces dans les plans $\{100\}$ (gauche), $\{110\}$ (milieu) et $\{111\}$ (droite). Les fautes particulières sont indiquées par les lettres A à F.

un cristal de TiN en ne restreignant que les déplacements des atomes de titane.

Le calcul de fautes "relaxées" présente un intérêt par rapport à la méthode usuellement utilisée. Tout d'abord, puisque toutes les restrictions de relaxation du processus relaxé sont incluses dans celles du processus contraint, les énergies des fautes créées sont nécessairement inférieures. Ensuite, nous avons vu plus haut que dans les plans $\{111\}$, deux coupes étaient envisageables pour le processus de cisaillement simple : la coupe U-O et la coupe O-O. Puisque nous autorisons les atomes d'oxygène à se déplacer librement lors de la minimisation d'énergie, ces deux coupes seront équivalentes pour le processus relaxé. D'une manière plus générale, quel que soit le plan de cisaillement choisi, on n'a besoin d'étudier que la séquence d'empilement des plans d'uranium pour déterminer les différentes coupes non-équivalentes possibles. Dans notre étude nous n'avons plus qu'une coupe dans chacun des plans sélectionnés pour le calcul de fautes relaxées. Néanmoins, puisque la liberté de relaxation est grande, on peut penser que différentes configurations de fautes puissent exister pour un même vecteur de déplacement. Le processus de minimisation d'énergie doit être capable d'obtenir celle d'énergie la plus basse.

Les super-cellules utilisées pour le calcul des γ -surfaces sont tétraogonales ou orthorhombiques (pour le cristal parfait), de dimensions égales à $1 \times 1 \times 12$ cellules unitaires. La γ -surface $\{100\}$ a pour vecteurs unitaires $\mathbf{x} = [100]$, $\mathbf{y} = [010]$ et $\mathbf{z} = [001]$. Ces vecteurs sont $\mathbf{x} = 1/2[101]$, $\mathbf{y} = [010]$ et $\mathbf{z} = 1/2[10\bar{1}]$ pour la γ -surface $\{110\}$. Enfin, la cellule pour le calcul de γ -surface $\{111\}$ est donnée par les vecteurs $\mathbf{x} = 1/2[0\bar{1}1]$, $\mathbf{y} = 1/2[2\bar{1}\bar{1}]$ et $\mathbf{z} = [111]$. Ces cellules sont représentées sur la figure 4.4 dans un plan perpendiculaire à \mathbf{z} pour chacune des coupes. Les énergies de fautes d'empilement ont été calculées pour des grilles de vecteurs de déplacement représentées par les surfaces grises sur la figure 4.4. Des grilles 20×20 ont été considérées pour les fautes dans les plans $\{100\}$ et $\{110\}$ et une grille 30×30 a été choisie pour le calcul de la γ -surface $\{111\}$. On peut reconstruire les surfaces complètes par symétrie. Des fautes particulières, notées A à F, sont également reportées sur la figure 4.4. Leurs vecteurs de déplacement | plans de coupe sont les suivants : $\mathbf{d}_A = 1/4 \langle 110 \rangle | \{100\}$, $\mathbf{d}_B = 1/2 \langle 100 \rangle | \{100\}$, $\mathbf{d}_C = 1/4 \langle 110 \rangle | \{110\}$, $\mathbf{d}_D = 1/2 \langle 100 \rangle | \{110\}$, $\mathbf{d}_E = 1/4 \langle 110 \rangle | \{111\}$ et $\mathbf{d}_F = 1/6 \langle 211 \rangle | \{111\}$.

4.1.2 Énergies de fautes "contraintes"

Le calcul des fautes d'empilement par l'approche contrainte a été réalisé pour chaque vecteur faute de chaque plan considéré avec l'algorithme de minimisation HFTN. Les trois γ -surfaces calculées sont représentées sur la figure 4.5. Pour la coupe $\{111\}$, la γ -surface représentée correspond au cisaillement O-O. La coupe U-O qui n'est pas présentée sur la figure 4.5 produit des énergies plus élevées que la coupe O-O sur toute la γ -surface. En effet, la coupe U-O raccourcit bien plus les liaisons interatomiques pour tout vecteur de déplacement. On constate donc qu'elle est énergétiquement moins favorable que la coupe O-O. On peut remarquer que les énergies de fautes d'empilement sont élevées et que leurs valeurs sont plus importantes dans les plans $\{110\}$ et plus

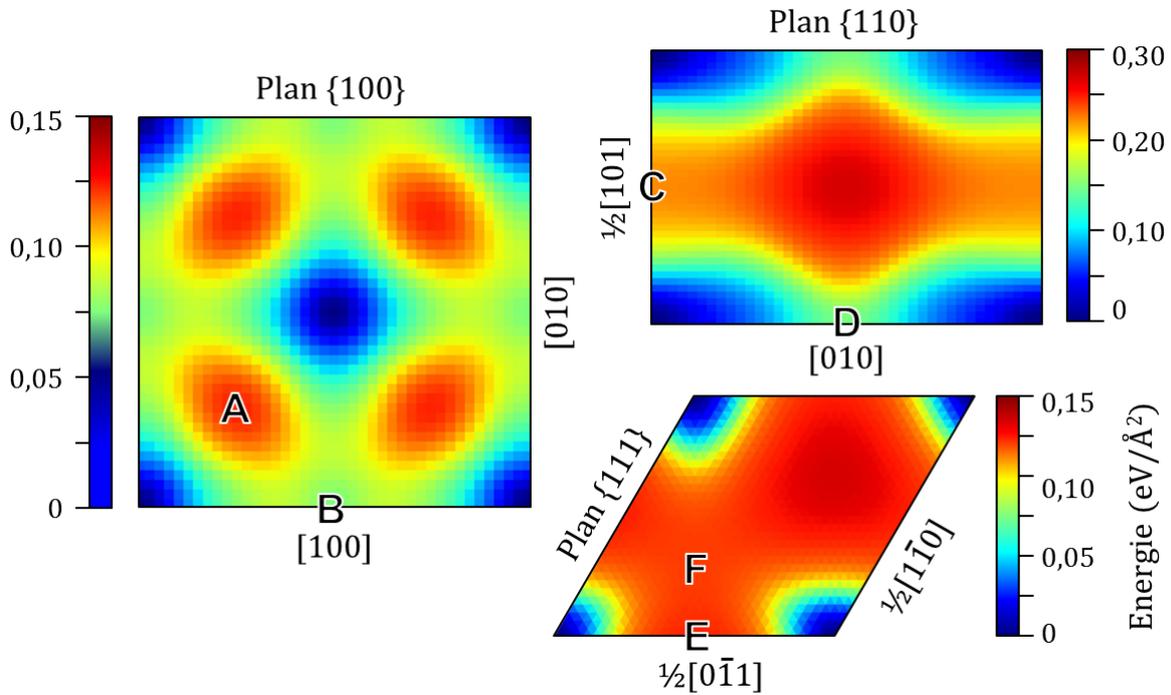


FIGURE 4.5 – Surfaces d'énergie de faute d'empilement généralisées (γ -surfaces) dans les plans $\{100\}$ (à gauche), $\{110\}$ (en haut à droite) et $\{111\}$ (en bas à droite) calculées par l'approche contrainte. Le maximum de l'échelle d'énergie de surface est deux fois plus élevé pour la surface $\{110\}$ ($0,3 \text{ eV/\AA}^2$) que pour les surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ ($0,15 \text{ eV/\AA}^2$). Les fautes particulières sont indiquées par les lettres A à F.

faibles dans les plans $\{100\}$. Un minimum local est observé dans le plan $\{100\}$ pour le vecteur faute $\mathbf{d}_B = 1/2 \langle 100 \rangle \mid \{100\}$ (en dehors des minima à 0 eV/\AA^2 correspondant au cristal non fauté).

Ces observations sont en accord avec le comportement théorique des cristaux ioniques. D'une part les énergies élevées des fautes d'empilement peuvent s'expliquer par la répulsion coulombienne au niveau du plan de coupe. D'autre part, bien que les plans $\{111\}$ soient les plus denses, les interactions coulombiennes sont les plus faibles dans les plans $\{100\}$. On s'attend donc à ce que les énergies de fautes d'empilement soient plus faibles dans ces plans. La covalence des liaisons dans UO_2 ne modifie pas ce constat.

Les allures des surfaces sont similaires à celles reportées par Skelton *et al.* [69] pour d'autres potentiels empiriques. On peut notamment remarquer que la γ -surface $\{100\}$ est semblable à celle obtenue par Skelton *et al.* avec le potentiel de Cooper [128] et représentée sur la figure 2 de cet article. Toutes deux présentent un maximum local au vecteur faute \mathbf{d}_A et un minimum local au vecteur faute \mathbf{d}_B . Pour les potentiels de paires, soit ces extrema ne sont pas présents, soit ils sont moins marqués. Cette ressemblance n'est pas étonnante. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les potentiels SMTB-Q et de Cooper sont tous deux des potentiels à N-corps de type EAM avec une fonction d'immersion en racine carré pour les interactions covalentes. Nous comparons dans le tableau 4.1 les énergies de fautes d'empilement que nous avons calculées pour les points A, C et E sur les γ -surfaces (voir figure 4.4) à celles obtenues par Skelton *et al.* avec le potentiel de Cooper. Ces énergies sont similaires. Les fautes A et E ont une énergie proche alors que la faute C a une énergie plus élevée pour les deux potentiels.

4.1.3 Énergies de fautes "relaxées"

Nous avons dans un deuxième temps calculé les γ -surfaces relaxées par l'approximation décrite dans la section 4.1.1. Pour nous assurer d'obtenir pour chaque faute le minimum d'énergie, nous avons déplacé aléatoirement les atomes avant la relaxation d'une amplitude de $0,05 \text{ \AA}$ pour

TABLEAU 4.1 – Énergies des fautes d'empilement A C et E de vecteur de déplacement $1/4\langle 110 \rangle$ (voir figure 4.4) pour les potentiels SMTB-Q (cette étude) et de Cooper (obtenues par Skelton *et al.* [69]). Les énergies sont calculées par l'approche "contrainte" et s'expriment en $eV/\text{\AA}^2$.

Faute	Vecteur Plan	Énergie de faute ($eV/\text{\AA}^2$)	
		SMTB-Q	Skelton [69]
A	$1/4\langle 110 \rangle \{100\}$	0,1313	0,1522
C	$1/4\langle 110 \rangle \{110\}$	0,2293	0,2477
E	$1/4\langle 110 \rangle \{111\}$	0,1320	0,1620

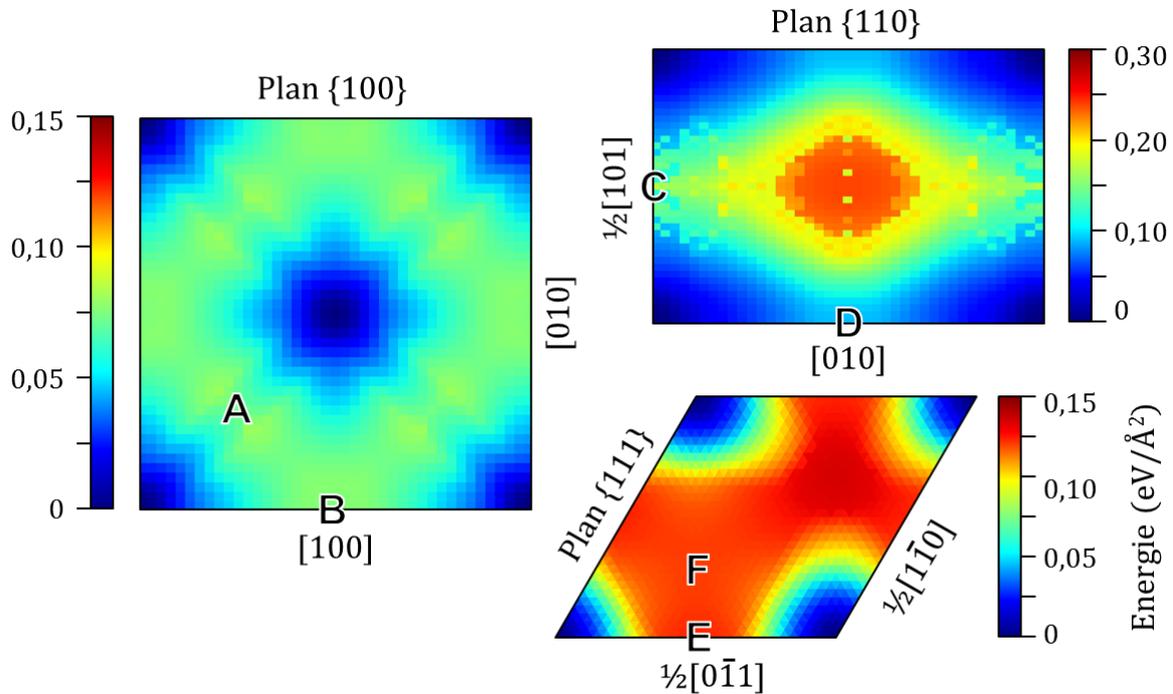


FIGURE 4.6 – Surfaces d'énergie de fautes d'empilement généralisées (γ -surfaces) dans les plans $\{100\}$ (à gauche), $\{110\}$ (en haut à droite) et $\{111\}$ (en bas à droite) calculées par l'approche relaxée. Le maximum de l'échelle d'énergie de surface est deux fois plus élevé pour la surface $\{110\}$ ($0,3 eV/\text{\AA}^2$) que pour les surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ ($0,15 eV/\text{\AA}^2$). Les échelles d'énergie sont les mêmes que sur la figure 4.5. Les fautes particulières sont indiquées par les lettres A à F.

les atomes d'uranium et $0,2 \text{\AA}$ pour les atomes d'oxygène (les déplacements aléatoires ont bien sur été contraints à la direction de relaxation pour les atomes d'uranium qui ne peuvent se déplacer librement). Deux séries de simulations avec des déplacements aléatoires différents ont été effectuées. Elles donnent les mêmes résultats, sauf pour quelques points de la γ -surface $\{110\}$. Les surfaces d'énergie ont été obtenues par l'algorithme de minimisation FIRE. Celles-ci sont représentées pour chaque plan de coupe sur la figure 4.6.

Tout d'abord, on peut remarquer que les énergies de faute sont plus faibles que pour l'approche contrainte (l'échelle d'énergie est la même que sur la figure 4.5). Les degrés de liberté supplémentaires autorisés permettent donc bien de diminuer l'énergie lors de la relaxation. Si la γ -surface $\{111\}$ n'est presque pas modifiée, son allure générale est bien différente dans le plan $\{100\}$. Le minimum local observé pour le point B de vecteur $\mathbf{d}_B = 1/2 \langle 100 \rangle$ est nettement moins creusé.

Le maximum pour cette γ -surface "contrainte" (de vecteur $\mathbf{d}_A = 1/4 \langle 110 \rangle$) s'est transformé en point col et son énergie a fortement diminué. Les configurations atomiques de la faute A contrainte et relaxée sont présentées sur la figure 4.7. Nous pouvons voir que les atomes d'oxygène

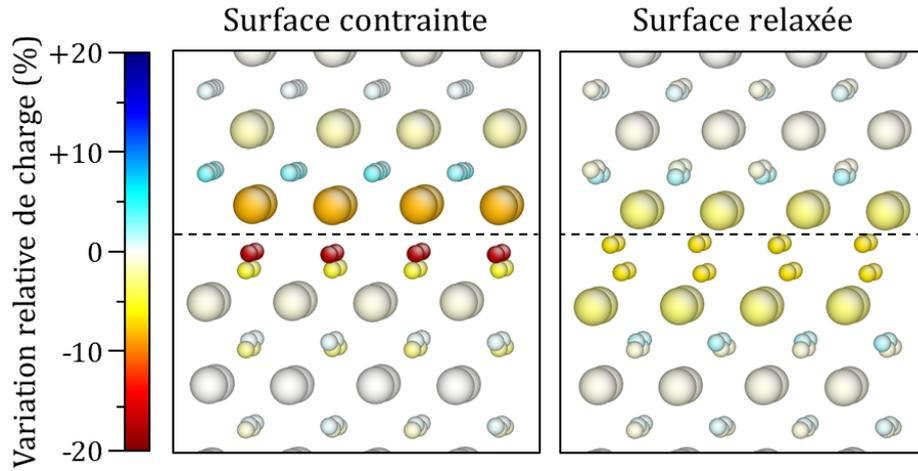


FIGURE 4.7 – Cartes de variation des charges des configurations de la faute A (de vecteur $\mathbf{d}_A = 1/4 \langle 110 \rangle$) contrainte (gauche) et relaxée (droite) de la γ -surface $\{100\}$. Les lignes en pointillés indiquent le plan de coupe.

à proximité du plan de faute se sont déplacés par l'approche relaxée. Les variations de charge des deux configurations sont également très différentes et sont plus importantes pour la faute contrainte. Dans l'approche relaxée, la coupe semble être réalisée au niveau d'un plan d'oxygène plutôt qu'entre un plan d'oxygène et un plan d'uranium. Après cette constatation, nous avons essayé de calculer cette γ -surface à partir d'une coupe différente pour vérifier si des structures de faute d'énergies plus faibles que celles calculées peuvent être obtenues pour des vecteurs de déplacement identiques. Nous avons légèrement déplacé les atomes d'un plan d'oxygène soit dans le sens $+z$ soit dans le sens $-z$ (un atome sur deux dans un sens et dans l'autre). Le cristal est alors cisailé au niveau de ce plan d'oxygène. S'ils sont considérés séparément, les deux demi-cristaux ainsi formés possèdent une surface libre stœchiométrique $\{100\}_A$ au niveau du plan de la coupe (cette surface libre est présentée sur la figure 3.1). Les configurations sont alors relaxées par le même processus que celui décrit au début de cette section. Nous obtenons alors la même γ -surface. Le processus de relaxation semble donc robuste dans le plan $\{100\}$.

La même remarque ne peut pas être faite pour la γ -surface $\{110\}$. On observe de nombreuses discontinuités sur la surface autour du maximum d'énergie et autour de la faute C (de vecteur $\mathbf{d}_C = 1/4 \langle 110 \rangle$). Cela indique que plusieurs configurations métastables sont obtenues suivant le vecteur de faute. Ainsi, le processus de relaxation n'a pas permis d'obtenir la faute de plus faible énergie pour tous points de la surface.

Nous avons effectué des simulations supplémentaires pour obtenir les énergies de faute pour une direction de coupe $\langle 110 \rangle$ dans le plan $\{110\}$ (la γ -ligne $\langle 110 \rangle$

. Nous avons pour cela procédé d'une façon différente par rapport au calcul des γ -surfaces : nous sommes partis initialement du cristal parfait et l'avons cisailé progressivement dans la direction $\langle 110 \rangle$ par incréments de déplacement dans le plan de coupe. Une minimisation d'énergie est réalisée entre chaque déplacement. Ce processus est poursuivi jusqu'à atteindre de nouveau le cristal parfait pour un déplacement total $\mathbf{d} = 1/2 \langle 110 \rangle$. Le milieu de ce chemin est la faute d'empilement C de vecteur $\mathbf{d}_C = 1/4 \langle 110 \rangle$. La γ -ligne correspondante est tracée en vert sur la figure 4.8. On peut remarquer que le maximum d'énergie n'a pas une dérivée nulle par rapport au déplacement (le sommet de la γ -ligne est anguleux). En effet, la configuration au sommet n'est pas symétrique. Lorsque l'on dépasse le point C sur le chemin d'énergie calculée, la faute change alors de symétrie. Puisque nous avons observé ce changement par minimisation d'énergie en ajoutant un faible incrément de déplacement, nous pensons que la barrière énergétique caractérisant le

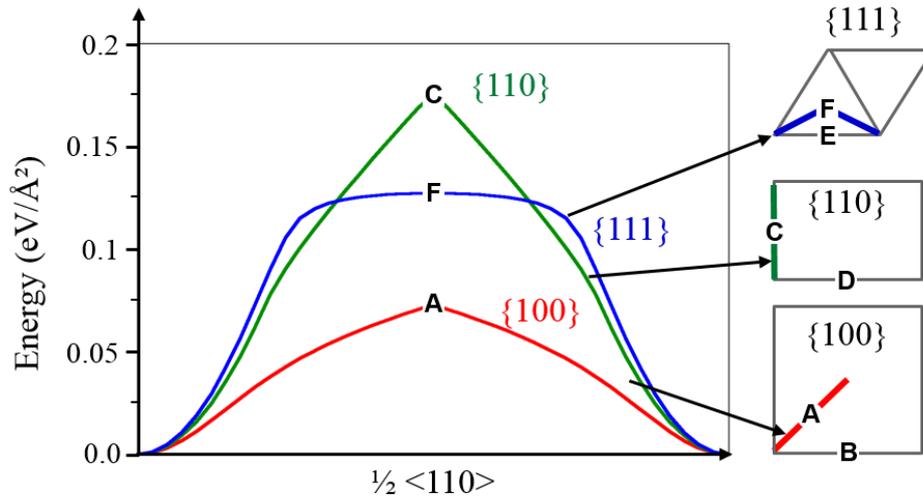


FIGURE 4.8 – γ -lignes de déplacement total $1/2\langle 110 \rangle$ dans les trois plans de faute. Les chemins de déplacement considérés sont reportés à droite sur les γ -surfaces. Les fautes A à F sont également reportées.

TABLEAU 4.2 – Comparaison des énergies de fautes d'empilements A à F calculées avec SMTB-Q par les approches contraintes et relaxées détaillées plus haut.

Faute	Vecteur Plan	Énergie de faute ($eV/\text{Å}^2$)	
		Contraintes	Relaxées
A	$1/4\langle 110 \rangle \{100\}$	0,1313	0,0730
B	$1/2\langle 100 \rangle \{100\}$	0,0753	0,0753
C	$1/4\langle 110 \rangle \{110\}$	0,2293	0,1751
D	$1/2\langle 100 \rangle \{110\}$	0,1480	0,0930
E	$1/4\langle 110 \rangle \{111\}$	0,1320	0,1315
F	$1/6\langle 211 \rangle \{111\}$	0,1270	0,1270

passage d'une configuration à son symétrique au point C est faible. Nous n'avons donc pas jugé nécessaire de la calculer par NEB.

Nous donnons également pour les plans $\{100\}$ et $\{111\}$ les γ -lignes correspondants aux chemins d'énergies minimaux pour un déplacement total de $\mathbf{d} = 1/2 \langle 110 \rangle$. On remarque pour la γ -ligne $\langle 110 \rangle$

$$100$$

que la dérivée de l'énergie n'est pas nulle au maximum (faute A). En effet, comme pour la γ -ligne $\langle 110 \rangle$

$$110$$

, la configuration au sommet présentée sur la figure 4.7 (à droite) n'est pas symétrique.

Enfin, nous comparons les énergies de faute des points A à F pour l'approche contrainte et relaxée dans le tableau 4.2. Toutes les énergies proviennent du calcul des γ -surfaces, sauf pour la faute C. Son énergie provient du calcul de la γ -ligne. Pour certaines fautes (A et D) l'approche relaxée baisse l'énergie de 40% par rapport à l'approche contrainte. Ainsi, si l'on appliquait le modèle de Peierls-Nabarro en se basant sur ces énergies relaxées, nous obtiendrions que les cœurs de dislocations seraient plus étendus dans les plans $\{100\}$ qu'avec l'approche contrainte utilisée par Skelton *et al.* [69]. L'approche relaxée permettrait donc de calculer des contraintes critiques plus

faibles dans ce plan toujours selon le modèle de Peierls-Nabarro.

Nous avons également modélisé la faute d'empilement obtenue par cisaillement synchrone pour un déplacement correspondant au point F présenté sur la figure 4.3 et nous avons vérifié qu'elle était stable par minimisation d'énergie sans contrainte de déplacement sur les atomes. Nous calculons que son énergie avec le potentiel SMTB-Q est égale à $0,140 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Cette énergie est plus élevée que celles des fautes instables obtenues par cisaillement simple pour un plan de coupe O-O par les approches contraintes et relaxées ($0,127 \text{ eV}/\text{\AA}^2$).

4.1.4 Discussion des résultats

Nos calculs de fautes d'empilement nous ont permis de montrer qu'aucune dissociation de dislocations n'était envisageable pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les énergies de fautes sont très élevées ($\approx 100 \text{ meV}/\text{\AA}^2$), bien plus élevées que dans les métaux (quelques $\text{meV}/\text{\AA}^2$) pour lesquels les dissociations de dislocations peuvent être observées [54; 168]. Si une faute stable pouvait se former avec nos énergies, la distance de dissociation calculée avec l'équation 4.1 serait trop faible, de l'ordre de la norme d'un vecteur de Burgers tout au plus. De plus, nos énergies sont raisonnables comparées à celles obtenues dans d'autres oxydes. Des énergies de fautes d'empilement importantes ($\approx 500 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) sont également observées dans des oxydes à liaisons purement ioniques : MgO et MgSiO_3 [169; 170].

Un seul minimum d'énergie au point B pour un vecteur de déplacement $\mathbf{d}_B = 1/2 \langle 100 \rangle$ a pu être observé par les deux approches "contrainte" et "relaxée" (voir figures 4.5 et 4.6. Nous avons vérifié par une minimisation d'énergie complète à partir de la configuration relaxée que cette faute n'est pas stable. On peut aussi ajouter qu'une dissociation $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ formée par cette faute ne respecterait pas l'inégalité de Frank $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 > 0$ car les deux partielles \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 seraient perpendiculaires

Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales décrites dans la section 1.2.2 montrant qu'aucune dissociation de dislocation n'est observée dans l'oxyde stœchiométrique.

Le modèle de Peierls-Nabarro [56; 171; 172] peut être utilisé pour déterminer la plasticité du matériau à 0K à partir des γ -surfaces. Ce modèle décrit le cœur d'une dislocation comme une distribution continue de dislocations partielles dans le plan de glissement. Cette distribution permet alors de déterminer l'extension du cœur de la dislocation et d'en déduire le potentiel de Peierls associé à son glissement et donc les contraintes critiques résolues dans le plan de glissement de chaque dislocation à 0K. Une telle modélisation a été utilisée par Skelton *et al.* [69] avec différents potentiels empiriques dans UO_2 .

Bien que nous n'utilisons pas ce modèle, nous pouvons déterminer qualitativement dans quels plans les cœurs de dislocations sont enclins à s'étendre par l'étude des γ -lignes de vecteur de déplacement total \mathbf{b} dans chaque plan de faute étudié. Les γ -lignes tracées pour l'approximation relaxée dans les 3 plans de glissement et présentées sur la figure 4.8 indiquent que les cœurs de dislocation devraient être plus étendus dans les plans $\{100\}$ et donc que par conséquent le glissement devrait se produire à une contrainte critique plus faible dans ces plans. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales, montrant que le plan $\{100\}$ est le plan de glissement principal.

Résumé

Nous avons calculé les surfaces d'énergie de fautes d'empilement (γ -surfaces) dans les plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ pour déterminer d'une part si les dislocations peuvent se dissocier, et d'autre part pour savoir dans quels plans il est le plus probable d'observer des cœurs de dislocation étendus. Nous avons utilisé deux approches pour ces calculs de fautes. Par l'approche usuelle, tous les atomes sont contraints à se déplacer perpendiculairement au plan de faute lors de la minimisation d'énergie (approche "contrainte"). Une nouvelle approche pour laquelle seuls les atomes d'uranium à proximité du plan de faute voient leurs déplacements restreints (approche "relaxée") a été considérée. Nos γ -surfaces par l'approche contrainte sont comparables à celles obtenues par Skelton *et al.* [69] avec le potentiel empirique de Cooper. Les γ -surfaces relaxées ont des énergies plus faibles que les γ -surfaces contraintes. Pour certaines fautes, l'énergie peut être diminuée de moitié par l'approche relaxée. Des discontinuités sont observées sur la γ -surface $\{110\}$ relaxée. Toujours par cette approche, les points cols des γ -surfaces (maximums des γ -lignes) peuvent correspondre à des configurations de fautes non-symétriques. Pour ces deux approches, nous montrons que les cœurs de dislocations ne peuvent pas être dissociés et qu'ils auront tendance à être étendus dans les plans $\{100\}$, facilitant ainsi le glissement dans ces plans. Ces résultats sont en très bon accord avec les observations expérimentales réalisées dans des monocristaux d' UO_2 .

Summary

We computed stacking faults energy surfaces (γ -surfaces) in $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$ to find if dislocations can dissociate and in which planes dislocation cores can extend. We used to different methods for the stacking fault energies calculations. The traditional approach consists in a relaxation of the fault with all atoms constrained to move in the direction perpendicular to the fault plane ("constrained" approximation). The new approach considered constrains only the displacements for uranium atoms belonging to the planes next to the fault plane ("relaxed" approximation). Our γ -surfaces in the constrained approximation are very similar to Skelton *et al.* [69] ones computed with Cooper empirical potential. Relaxed γ -surfaces have lower energies than constrained ones. For some faults, the energy could be twice as low for the relaxed approach. Discontinuities are seen on the $\{110\}$ relaxed γ -surface. Saddle points on γ -surfaces (maxima on γ -lines) can have non-symmetric relaxed configurations. For both approximations, we conclude that dislocation cores cannot dissociate and are more likely to extend in $\{100\}$ planes, thus easing the dislocation glide in these planes. These results are in a very good agreement with experimental observations in UO_2 single crystals.

4.2 Modélisation de dislocations droites

Nous déterminons dans cette partie les structures les plus stables des configurations de cœur des dislocations droites dans UO_2 (les trois dislocations coin glissant respectivement dans les plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ et la dislocation vis). Pour cela, nous utilisons des cellules contenant des arrangements quadripolaires de dipôles de dislocations relaxées de plusieurs façons pour déterminer les différentes structures de cœur métastables de chaque dislocation. Nous discutons des différences d'énergie covalente et ionique des différentes configurations obtenues pour certaines dislocations. Nous calculons ensuite l'énergie de ligne des configurations les plus stables et discutons de leur rayon de cœur.

4.2.1 Création et relaxation des dipôles de dislocations

Les cellules contenant les dislocations droites ont été construites avec le logiciel BABEL [154]. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.3, BABEL permet de créer des dipôles de dislocations et applique des déformations élastiques pour annuler les contraintes dans la cellule [156]. Nous avons choisi pour chaque dislocation étudiée des super-cellules contenant un dipôle de dislocations de vecteurs de Burgers opposés formant un réseau quadripolaire de manière à minimiser les énergies d'interaction élastique entre dislocations [157]. Ce réseau quadripolaire, présenté dans la section 2.2.3, est rappelé sur la figure 4.9.

Comme nous avons pu le voir dans la section 2.2, les plans de glissement des dislocations dans UO_2 sont les plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Nous avons donc considéré les quatre dislocations stœchiométriques suivantes, toutes de vecteur de Burgers $\mathbf{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$: les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ et $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ ainsi que la dislocation vis $1/2\langle 110 \rangle$. Pour toutes ces dislocations, nous avons orienté le vecteur ligne selon le vecteur de base \mathbf{y} des cellules considérées. Nous choisissons les vecteurs de Burgers des dislocations coin colinéaires à l'axe \mathbf{x} . Les vecteurs de base des cellules pour les dislocations coins $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ et vis sont $\mathbf{x} = 1/2[110]$, $\mathbf{y} = 1/2[\bar{1}10]$ et $\mathbf{z} = [001]$. Pour les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$, les vecteurs de base sont $\mathbf{x} = 1/2[110]$, $\mathbf{y} = [001]$ et $\mathbf{z} = 1/2[1\bar{1}0]$. Enfin la cellule contenant un dipôle de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ a pour vecteurs $\mathbf{x} = 1/2[110]$, $\mathbf{y} = 1/2[1\bar{1}2]$ et $\mathbf{z} = [1\bar{1}\bar{1}]$.

Nous avons construit des cellules quasi-tétragonales de dimensions L_x , L_y et L_z avec $L_x \approx L_z$. Nous avons alors inséré le dipôle aux positions $x = 1/4$ et $z = 1/4$ pour la première dislocation et $x = 3/4$ et $z = 3/4$ pour la deuxième. Nous avons choisi de fixer $L_x \approx L_z \approx 22$ nm pour les calculs de minimisation d'énergie. Les super-cellules contiennent environ 100000 atomes et sont de dimensions $58 \times 6 \times 41$ cellules unitaires pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ et la vis, de dimensions $58 \times 6 \times 58$ pour la dislocation $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ et $59 \times 4 \times 24$ pour la dislocation $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$. Le

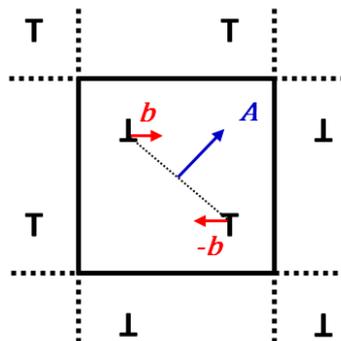


FIGURE 4.9 – Réseau quadripolaire de dislocations représenté dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne. La cellule de simulation est représentée en traits pleins et ses images périodiques en pointillés. Les vecteurs de Burgers \mathbf{b} des dislocations sont en rouge. Le vecteur \mathbf{A} perpendiculaire au plan de coupe est en bleu.

nombre de mailles élémentaires selon y n'est pas égal à 1 de façon à ce que les structures de cœur puissent éventuellement relaxer dans cette direction. Pour les calculs en dynamique moléculaire, nous choisissons des boîtes de dimensions inférieures dans les directions x et z et contenant chacune environ 20000 atomes. Il est nécessaire de considérer des boîtes plus petites en dynamique moléculaire car les calculs avec le potentiel à charges variables SMTB-Q sont trop lourds pour être effectués avec les dimensions de cellules considérées pour la minimisation d'énergie. Ces boîtes sont formées de $27 \times 6 \times 19$ cellules élémentaires pour la coin $\{100\}$ et la vis, $24 \times 5 \times 24$ pour la coin $\{110\}$ et $27 \times 6 \times 11$ pour la coin $\{111\}$.

Pour insérer un dipôle coin, le logiciel Babel supprime des atomes sur la bande séparant les deux dislocations. Avec un cristal contenant plusieurs espèces chimiques, il faut prendre soin à ce que la stœchiométrie du matériau soit conservée au niveau des cœurs mais aussi au niveau de la coupe. Plusieurs configurations initiales ont été construites avec Babel pour les dislocations $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ et $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$. Pour la coin $\{111\}$ des configurations de cœur symétriques et asymétriques semblables aux cœurs de Keller (voir figures 1.11b et 1.11c dans la section 1.2.3) ont été construites en fixant des positions initiales légèrement différentes dans BABEL.

Pour la coin $\{100\}$, le cœur asymétrique d'Ashbee et le cœur symétrique de Brantley ont été créés par le même processus (voir figures 1.10a et 1.10b). Nous avons également reproduit le cœur alterné de Blank (figure 1.10c) pour cette dislocation. Pour cela, nous avons créé des cœurs sur- et sous-stœchiométriques avec Babel. Puis nous avons appliqué la transformation $y \rightarrow 1 - y$ (en coordonnées réduites) pour une couche de cristal sur deux dans la direction y de manière à former un dipôle de dislocations à cœurs alternés.

Seul le cœur d'Evans (figure 1.11a) a été initialement formé avec Babel pour la coin $\{110\}$ et une seule structure également a pu être construite pour le dipôle de dislocations vis.

Dans un premier temps, les énergies des structures ainsi formées ont été relaxées avec LAMMPS par les algorithmes de minimisation FIRE et HFTN.

Nous avons également voulu savoir si ces cœurs de dislocation étaient stables en dynamique moléculaire ou si des configurations plus stables pouvaient se former. Les différents dipôles (sauf celui correspondant au cœur alterné de Blank) ont été introduits dans les cellules de dimensions plus faibles décrites plus haut et contenant environ 20000 atomes. Les structures ont été équilibrées en dynamique à 300K et à 1000K pendant 10 ps puis la température a été diminuée jusqu'à 10K sur une durée de 10 ps. Une minimisation d'énergie a alors été effectuée pour déterminer les structures de cœur obtenues. Pour réduire le nombre de calculs à effectuer, nous avons inséré les cœurs symétriques et asymétriques dans une même cellule pour les dislocations coins $\{100\}$ et $\{111\}$. Comme nous le verrons dans la section suivante, de nouvelles configurations de dislocations ont pu être identifiées.

La stabilité relative des cœurs peut être déterminée en calculant la différence d'énergie entre deux structures de cœur pour une même dislocation. Cette énergie est divisée par la longueur totale de la dislocation ($2L_y$). Puisque les dipôles de dislocations sont aux mêmes positions, cette différence d'énergie retranche le terme d'interaction élastique entre dislocations. L'énergie résultante correspond alors à la différence entre les énergies de cœurs des deux dislocations.

4.2.2 Structures des cœurs de dislocation

Pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, les calculs de minimisation d'énergie indiquent que la structure la plus stable est celle obtenue à partir du cœur asymétrique d'Ashbee. La configuration symétrique relaxée de Brantley est métastable par rapport à cette dernière, mais la différence d'énergie entre ces deux structures est faible ($0,019 \text{ eV}/\text{\AA}$). Ces cœurs sont représentés sur la figure 4.10 sous les dénominations "configuration stable" et "configuration métastable". L'échelle de couleur indique la variation relative des charges atomiques. Celles-ci sont plus faibles en valeur absolue au niveau des cœurs. Cela indique que le cristal est localement plus covalent.

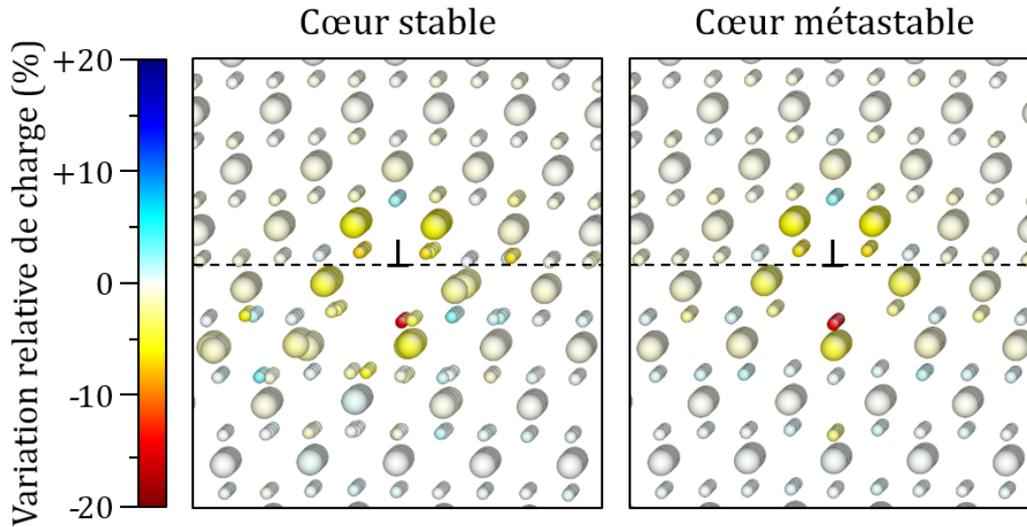


FIGURE 4.10 – Structures de cœur asymétrique stable (gauche) et symétrique métastable (droite) de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$. Le symbole indique la position du cœur et la ligne en pointillés le plan de glissement de la dislocation.

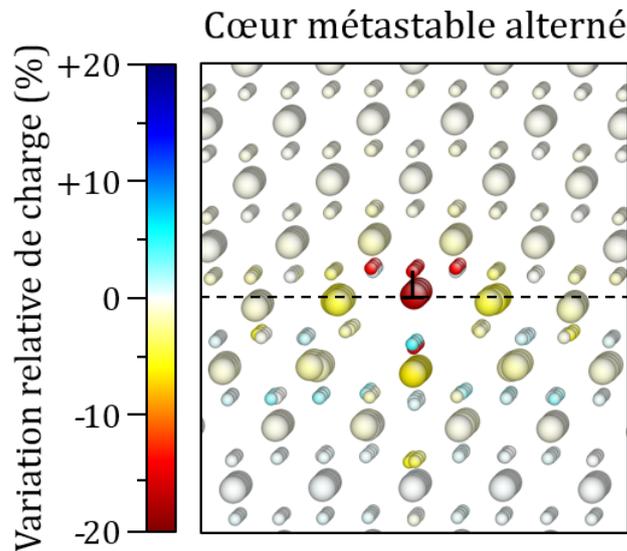


FIGURE 4.11 – Structure de cœur symétrique métastable et alterné de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$. Le symbole indique la position du cœur et la ligne en pointillés le plan de glissement de la dislocation.

On peut remarquer sur la configuration stable que pour certaines colonnes atomiques, un atome sur deux est décalé et n'a pas la même charge que ses voisins sur la colonne. Le cœur adopte une structure particulière de périodicité double dans la direction du vecteur ligne (comme le cœur alterné de Blank). Les deux configurations de cœur sont très similaires. Cela explique pourquoi leurs énergies sont très proches.

En dynamique moléculaire, on observe qu'à 300K le cœur symétrique obtenu tombe dans la configuration asymétrique d'énergie la plus basse. A 1000K, le cœur de dislocation adopte tantôt une configuration symétrique, tantôt asymétrique. Ce constat indique que la barrière d'énergie pour passer d'une géométrie à l'autre est basse.

Le cœur alterné de Blank, représenté sur la figure 4.11 a une énergie bien plus élevée que la configuration la plus stable (+0.154 eV/Å). On peut observer qu'il adopte une configuration symétrique, comme le cœur de Brantley.

Pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{110\}$, la structure relaxée en statique (à droite sur la figure 4.12)

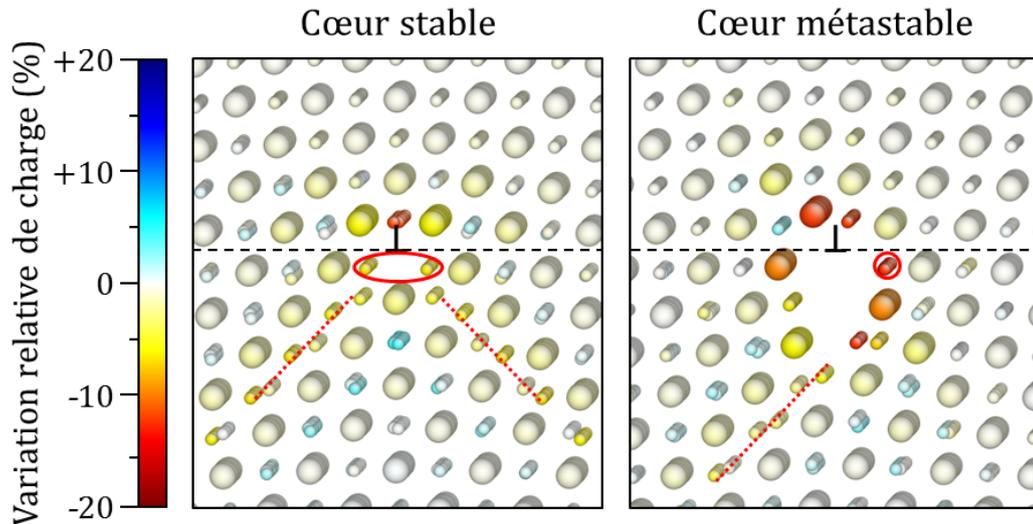


FIGURE 4.12 – Structures de cœur symétrique stable (gauche) et asymétrique métastable (droite, cœur d'Evans) de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$. Le symbole indique la position du cœur et la ligne noire en pointillés le plan de glissement de la dislocation. La même colonne d'atomes d'oxygène au centre est entourée en rouge pour les deux structures de cœur. Les fautes d'empilement étendant les cœurs hors du plan de glissement sont indiquées en traits pointillés rouge.

est très similaire au cœur d'Evans (figure 1.11a). Néanmoins, celle-ci n'est pas stable en dynamique moléculaire. A 300K et à 1000K, des atomes d'uranium se déplacent au cœur de la dislocation et la colonne d'oxygène au centre de la dislocation (entourée en rouge sur la figure 4.12) se scinde en deux. Nous remarquons que certains plans atomiques d'uranium dans la direction perpendiculaire au vecteur ligne sont symétriques. Nous avons alors construit une nouvelle structure symétrique, pour laquelle une colonne d'atomes d'oxygène se retrouve dissociée en deux demi-colonnes. Les atomes d'oxygène de cette colonne vont s'alterner entre deux positions différentes. Cette nouvelle structure symétrique est semblable à celle observée par Fossati *et al.* [9] et par Deng *et al.* [78] en dynamique moléculaire mais n'a pas été décrite par ces auteurs. Dans nos calculs, son énergie est bien plus basse que celle du cœur d'Evans ($-0,257 \text{ eV}/\text{\AA}$) et plus basse que celle du cœur obtenu par trempe. Cette structure est également stable en dynamique moléculaire.

Cette structure, ainsi que la configuration métastable obtenue précédemment sont représentées sur la figure 4.12. Comme pour la dislocation coin $\{110\}$, le cristal est localement plus covalent au niveau du cœur. Nous observons également que des colonnes d'atomes d'oxygène appartenant à des plans $\{100\}$ sont dissociées (selon les traits pointillés rouge en diagonale sur la figure 4.12). La structure du cristal dans ces plans $\{100\}$ correspond localement à une faute d'empilement instable de vecteur faute $1/2\langle 100 \rangle$ (position B sur la figure 4.8) d'énergie égale à $0,0753 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Ces observations indiquent que ces cœurs sont étendus hors de leur plan de glissement.

Pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$, le cœur symétrique obtenu par minimisation d'énergie est plus stable que le cœur asymétrique (d'énergie supérieure de $+0,050 \text{ eV}/\text{\AA}$). Ces deux cœurs sont représentés sur la figure 4.13. On peut remarquer que de nombreux triplets verticaux de colonnes atomiques O-U-O sont déformés pour les deux structures. La configuration métastable est très éloignée de la configuration initiale (cœur de Keller b 1.11c). Si l'on ne s'intéresse qu'au sous-réseau uranium, le cœur métastable est presque symétrique et est centré sur une colonne atomique d'uranium. Le triplet O-U-O correspondant à cette colonne d'atomes d'uranium est alors très déformé et se retrouve quasiment à l'horizontale sur la figure.

En dynamique moléculaire, les déplacements d'atomes d'oxygène aux cœurs sont importants. La structure est semblable à celle observée par Fossati *et al.* [9] à 300K avec le potentiel de paires de Morelon (figure 4.c de cet article).

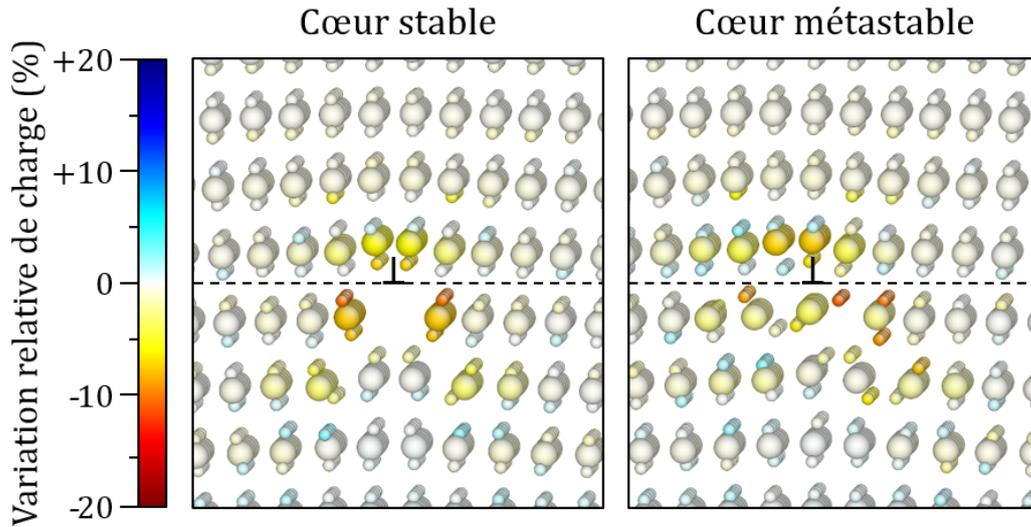


FIGURE 4.13 – Structures de cœur symétrique stable (gauche, cœur de Keller) et asymétrique métastable (droite) de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{111\}$. Le symbole indique la position du cœur et la ligne en pointillés le plan de glissement de la dislocation.

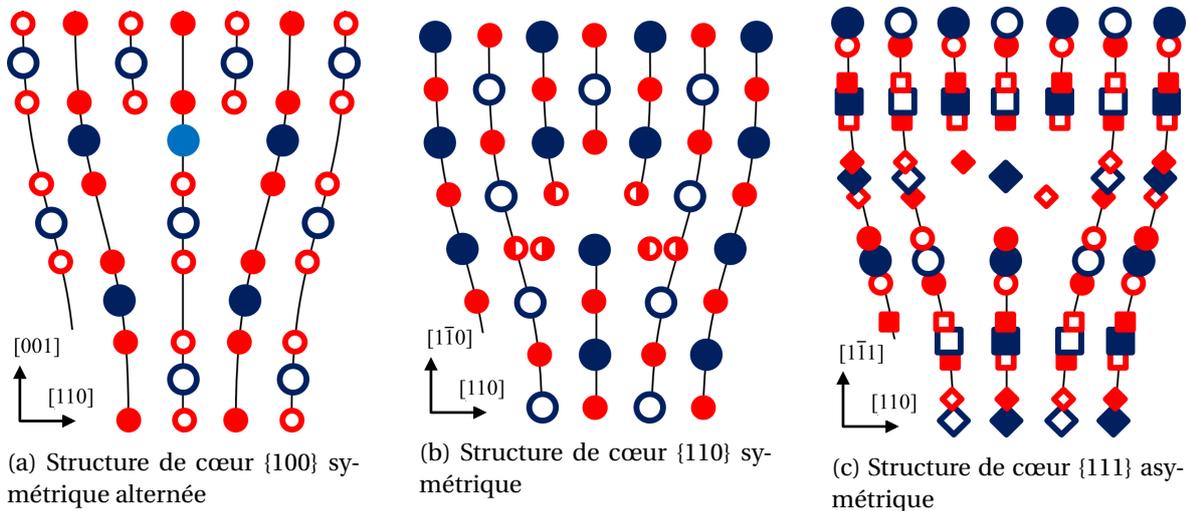


FIGURE 4.14 – Représentations schématiques des nouvelles structures de cœur identifiées pour les dislocations coin. Les colonnes atomiques d'uranium sont représentées en bleu et celles d'oxygène sont représentées en rouge. Les différents symboles correspondent à des colonnes atomiques qui n'occupent pas les mêmes positions le long de l'axe perpendiculaire au plan de la figure. L'atome d'uranium en bleu clair indique que la colonne atomique est à moitié remplie. Les demi-colonnes atomiques d'oxygène représentées par des demi-lunes correspondent à des colonnes dissociées.

Ces nouvelles configurations de cœur de dislocations identifiées (cœur métastable alterné pour la dislocation $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$, cœur stable pour la dislocation $1/2\langle 110 \rangle \{110\}$ et cœur métastable pour la dislocation $1/2\langle 110 \rangle \{111\}$) ont été dessinées de façon schématique de la même façon que les structures déjà identifiées dans la littérature et redessinées dans la section 1.2.3 (figures 1.10 et 1.11). Ces structures sont représentées sur la figure 4.14.

Seuls les éléments notables de ces nouvelles structures de cœur de dislocations obtenues ont été conservés pour tracer ces figures. Pour le nouveau cœur coin $\{110\}$, bien que les colonnes d'atomes d'oxygène soient dissociées, ce cœur n'est pas alterné, autrement dit la périodicité du cœur dans la direction de la ligne de la dislocation est la même que celle du cristal parfait, soit un vecteur $[001]$ (si l'on reprend le système d'axes de la figure 4.14b). En effet, dans cette direction la périodicité du sous réseau d'uranium est ce vecteur $[001]$ et celle du sous-réseau d'oxygène le vecteur $1/2[001]$ dans le cristal parfait. Au cœur de la dislocation, la périodicité est réduite au vecteur

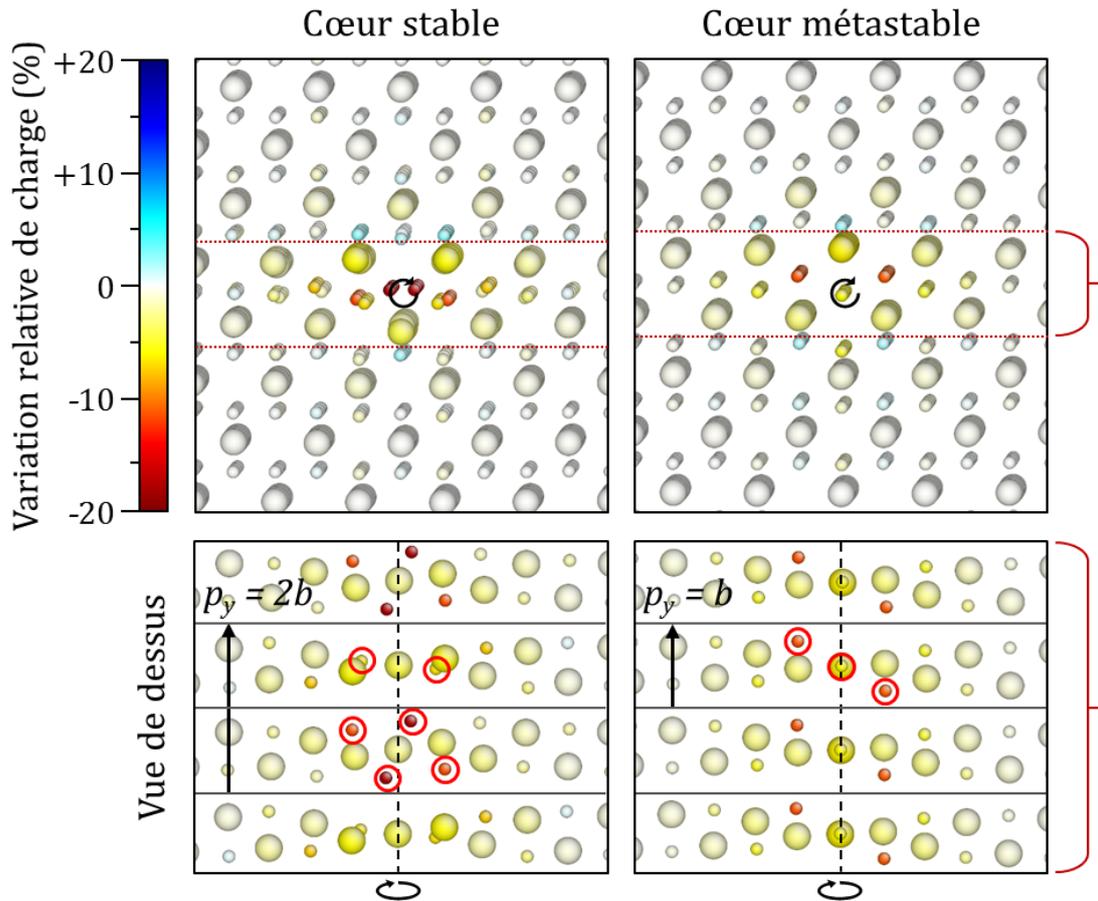


FIGURE 4.15 – Structures de cœur $2b$ -périodique stable (gauche) et b -périodique (droite) de la dislocation vis. Les cœurs sont représentés dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne (haut) et dans le plan $\{100\}$ contenant le vecteur ligne (bas) pour les couches délimitées par les traits rouges en pointillés. Les symboles noirs et les lignes noires en pointillés indiquent la dislocation. p_y désigne la périodicité du cœur dans la direction de la ligne. Les atomes d'oxygène au cœur de la dislocation sont entourés en rouge.

$\{001\}$ sur ce sous-réseau d'oxygène. Elle n'est donc pas modifiée si l'on considère les deux sous-réseaux. Pour la configuration coin $\{111\}$ 4.14c, nous avons déterminé la position des atomes du triplet oblique O-U-O central dans la direction de la ligne de dislocation et nous avons également négligé les déplacements des atomes d'oxygène dans les triplets O-U-O près de ce triplet central.

Comme indiqué dans la section précédente, nous avons également modélisé la dislocation vis. Deux configurations de cœur ont pu être obtenues pour celle-ci. La configuration métastable provient de la minimisation d'énergie à 0K. La configuration stable a été obtenue à partir de la configuration métastable par les calculs en dynamique moléculaire à 300K et à 1000K suivis d'une trempe. Cette configuration a une énergie inférieure de $0.194 \text{ eV}/\text{\AA}$ par rapport au cœur métastable initialement identifié. Ces deux structures sont représentées sur la figure 4.15 à la fois dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne (haut), mais également dans un plan $\{100\}$ contenant le vecteur ligne (en bas) pour le plan d'atomes d'oxygène centré sur la dislocation et les deux plans atomiques d'uranium adjacents.

On peut tout d'abord remarquer que les déplacements atomiques et les variations de charge de la dislocation vis sont les plus importantes dans les plans $\{100\}$ (pour les couches d'atomes délimités par les pointillés rouges sur la figure). Dans cette section du cristal, ces variations s'étalent sur quelques vecteurs de périodicité. On en déduit que ces cœurs de dislocations sont étalés dans les plans $\{100\}$. Ce résultat est cohérent avec les calculs de γ -surfaces réalisés dans la section 4.1. Nous avons montré que les énergies de fautes d'empilement étaient plus faibles dans les plans $\{100\}$ et donc qu'il était plus probable que les cœurs de dislocations soient étalés dans ces plans.

C'est le cas pour les deux structures de cœurs observées pour la dislocation vis.

L'élément le plus notable du cœur stable est sa double périodicité. En effet, on peut voir que les atomes d'oxygène au niveau du cœur sont très déplacés. Ceux-ci s'arrangent pour former une structure particulière qui voit sa périodicité doublée par rapport au cristal parfait et par rapport à la structure du cœur métastable. Si ces derniers cœurs ont une périodicité égale à b (la norme du vecteur de Burgers) dans la direction de la ligne, le cœur le plus stable est quant à lui $2b$ -périodique. Ces déplacements d'atomes d'oxygène s'accompagnent d'une diminution plus importante de leurs charges relatives, indiquant une covalence locale plus élevée que dans le cristal parfait et que dans le cœur métastable. De plus, ces déplacements se font dans la direction de la ligne. La structure peut alors être décrite par une alternance d'interstitiels et de lacunes d'oxygène le long de la ligne. Cette alternance est montrée sur la figure 4.15 pour laquelle sont entourés les atomes d'oxygène au cœur de la dislocation. Le cœur $1b$ -périodique présente toujours 3 atomes d'oxygène alors que le cœur $2b$ -périodique présente alternativement 2 et 4 atomes d'oxygène. Des structures de cœur de dislocations vis $2b$ -périodiques ont aussi pu être observées en DFT et en liaisons fortes dans un cristal covalent de silice de structure diamant [173].

Pour déterminer plus précisément pourquoi les structures de la dislocation $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ et de la dislocation vis sont plus stables lorsque leur périodicités sont doublées dans la direction de la ligne, nous avons regardé de quels termes d'énergie potentielle provenait cette différence entre les deux structures de cœur. Nous avons pour cela décomposé la variation d'énergie entre les cœurs stables et les cœurs métastables plus symétriques en un terme covalent à courte portée (équations 2.19 et 2.23 de la section 2.1.4) et un électrostatique à longue portée (équations 2.15 et 2.16 de la section 2.1.4).

Pour la dislocation coin $\{100\}$, l'énergie covalente au passage du cœur métastable au cœur stable augmente de $0,063 \text{ eV}/\text{Å}$ alors que l'énergie électrostatique baisse de $0,084 \text{ eV}/\text{Å}$ (la variation d'énergie vaut alors bien $-0,021 \text{ eV}/\text{Å}$). Ainsi, pour cette dislocation, l'équilibrage des charges va compenser la légère augmentation d'énergie covalente pour la configuration stable due aux déplacements atomiques au cœur par rapport à la configuration métastable.

Pour la dislocation vis, nous observons que les deux tiers de la différence d'énergie ($0,124 \text{ eV}/\text{Å}$) entre les cœurs métastables et stables proviennent des interactions covalentes à courtes portées alors qu'un tiers seulement de cette différence d'énergie ($0,070 \text{ eV}/\text{Å}$) provient des termes ioniques et coulombiens du potentiel. Ainsi, cette réorganisation du cœur intervient pour réduire l'énergie covalente de la dislocation.

Pour résumer, nous rappelons dans le tableau 4.3 les différents cœurs étudiés dans cette section ainsi que les variations d'énergie des cœurs métastables obtenus par rapport aux cœurs stables pour toutes les dislocations considérées. Toutes les structures les plus stables (en gras dans le tableau), mis à part celle du cœur coin $\{111\}$ ont pu être observées en dynamique moléculaire. Pour les dislocations coin $\{110\}$ et vis, les cœurs métastables ne sont obtenus qu'en statique et leur structures ne sont pas conservées par la dynamique moléculaire. Les deux configurations d'Ashbee et de Brantley sont très proches énergétiquement et ont toutes deux été observées en DM à 1000K alors que le cœur d'Ashbee est favorable à 300K.

4.2.3 Énergie de ligne et rayon de cœur des dislocations

Nous avons également déterminé l'énergie de ligne des configurations stables des cœurs pour chaque dislocation étudiée. Cette énergie de ligne E_{ligne} est caractérisée par une partie d'énergie de cœur et une partie provenant des déformations élastiques induites par la présence de la dislocation. Celle-ci peut être calculée dans un cylindre de rayon r centré sur la dislocation. E_{ligne} est l'excès d'énergie contenue dans ce cylindre. Si la dislocation est isolée, cette énergie est donnée par l'expression suivante [56] :

$$E_{\text{ligne}}(r) = E_{\text{cœur}} + \frac{Kb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r}{r_c}\right) \quad (4.3)$$

TABLEAU 4.3 – Variations d'énergie $\Delta E_{\text{cœur}}$ des cœurs métastables par rapport aux cœurs stables pour les trois dislocations coin et la dislocation vis. Les cœurs stables sont indiqués en gras.

Dislocation	Cœur	Figure	$\Delta E_{\text{cœur}}$ (eV/Å)
1/2<110>{100}	asymétrique d'Ashbee	4.10 gauche	0
1/2<110>{100}	symétrique de Brantley	4.10 droite	+0,021
1/2<110>{100}	asymétrique alterné	4.11	+0,154
1/2<110>{110}	symétrique alterné	4.12 gauche	0
1/2<110>{110}	asymétrique d'Evans	4.12 droite	+0,257
1/2<110>{111}	symétrique de Keller	4.13 gauche	0
1/2<110>{111}	asymétrique	4.13 droite	+0,050
1/2<110> vis	2b-périodique	4.15 gauche	0
1/2<110> vis	b-périodique	4.15 droite	+0,194

 TABLEAU 4.4 – Pré-facteurs logarithmiques et énergies de cœur des dislocations pour un rayon $r_c = 1,5$ nm.

	1/2<110>{100}	1/2<110>{110}	1/2<110>{111}	1/2<110> Vis
K (GPa)	119,5	135,6	128,3	94,1
$E_{\text{cœur}}$ (eV/Å)	1,599	1,803	1,794	1,720

Dans cette expression, $E_{\text{cœur}}$ est l'énergie de cœur de la dislocation. K est le pré-facteur logarithmique calculé en élasticité linéaire anisotrope avec le logiciel BABEL par la théorie de Stroh [56]. Il dépend de l'orientation cristalline, donc du plan de glissement de la dislocation. Pour la dislocation vis, K est égal au module de cisaillement μ et pour une dislocation coin, il dépend du module de cisaillement et du coefficient de poisson : $K = \mu/(1 - \nu)$ selon la théorie de l'élasticité linéaire isotrope. b est la norme du vecteur de Burgers de la dislocation. \ln est le logarithme népérien et r_c est le rayon de cœur de la dislocation. Les deux inconnues liées de cette expression sont $E_{\text{cœur}}$ et r_c . Pour déterminer l'énergie de ligne d'une dislocation, nous calculons $E_{\text{cœur}}$ en fixant r_c .

Pour calculer cette énergie de ligne, nous avons introduit les cœurs de dislocation stables de nos réseaux quadripolaires dans des cellules de simulation de même forme et de plus grandes dimensions que les cellules utilisées précédemment. Celles-ci sont de dimensions L_x , L_y et L_z avec $L_x \approx L_z \approx 40 - 45$ nm. La distance entre les deux dislocations introduites est alors égale à $d_{\text{dislo}} = L_x/\sqrt{2} \approx 30$ nm. Ces dimensions sont deux fois plus grandes que celles utilisées précédemment selon les directions x et z et ont la même longueur dans la direction de la ligne y . Les cellules contiennent alors environ 400000 atomes. Nous avons calculé dans ces cellules l'excès d'énergie contenu dans un cylindre autour du cœur de la dislocation. La position exacte de la dislocation n'a pas été calculée, nous avons simplement considéré les positions estimées à l'œil indiquées sur les figures 4.10, 4.12, 4.13 et 4.15 pour les configurations stables. Pour calculer l'excès d'énergie, nous retranchons à l'énergie des atomes contenus dans le cylindre l'énergie qu'ils auraient dans un cristal parfait. Ces différences d'énergie sont calculées avec LAMMPS.

L'évolution des énergies de ligne en fonction de la distance à la dislocation est indiquée sur la figure 4.16. Ces énergies ont été calculées jusqu'à un rayon de 15 nm ($d_{\text{dislos}}/2$) et ont été ajustées par l'équation 4.3 entre $r = 2$ nm et $r = 6$ nm. Les pré-facteurs logarithmiques K et les énergies de cœur pour un rayon $r_c = 1,5$ nm sont indiqués dans le tableau 4.4.

Nous observons que ces énergies sont très bien ajustées par l'expression issue de l'élasticité

linéaire jusqu'à un rayon de 7,5 nm environ ($d_{\text{dislos}}/4$). Au delà de 3 nm, l'ordre des énergies de ligne sur la figure est le suivant : vis < coin {100} < coin {111} < coin {110}. Cet ordre est le même que celui des pré-facteurs logarithmiques K . Cela indique qu'au delà de cette distance, l'ordre de stabilité des différentes dislocations est gouverné par l'élasticité linéaire et ne dépend plus de la structure du cœur de la dislocation. Les calculs d'énergie de ligne réalisés par Murphy *et al.* [76] avec différents potentiels empiriques vont dans le même sens : l'ordre des énergies calculées pour un rayon de cœur de 4 nm est le même pour tous les potentiels et est celui que nous avons indiqué plus haut.

Nous avons vu dans la section 1.2.4 de la bibliographie que le rayon de cœur pertinent pour étudier la diffusion d'espèces chimiques en présence de dislocations est de l'ordre de 1,5 à 2 nm [77; 80; 81]. Pour notre étude, nous pouvons voir sur la figure 4.16 que pour un rayon inférieur à 1-1,5 nm, l'énergie de ligne n'est plus ajustée par l'expression 4.3. Une observation similaire peut être faite sur les énergies de ligne publiées par Parfitt *et al.* [79] obtenues avec un autre potentiel empirique. Cette différence entre l'énergie de ligne et son ajustement est indiquée sur la figure 4.17. Le rayon de cœur pertinent pour décrire le cœur de la dislocation est $r_c = 1,5$ nm. A cette distance, l'ordre des énergies (données dans le tableau 4.4) n'est pas le même qu'au delà de 3 nm : l'énergie

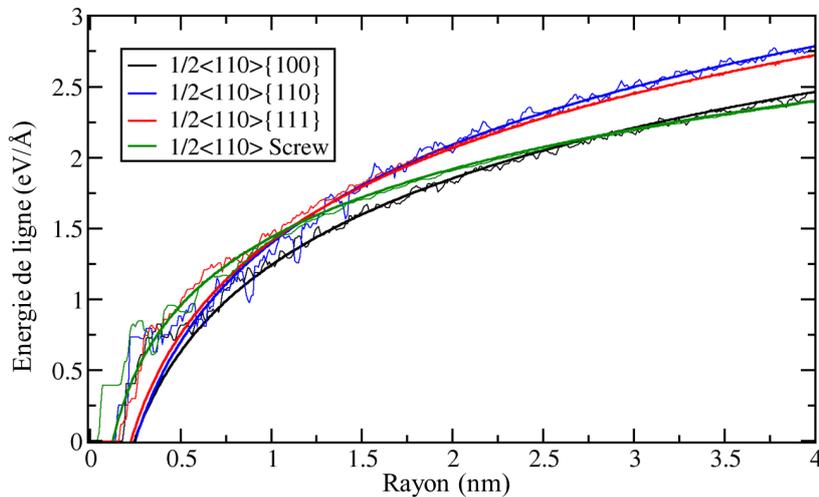


FIGURE 4.16 – Énergies de ligne des dislocations coin {100}, {110}, {111} et vis calculées en fonction de la distance r à la dislocation et ajustées par l'équation 4.3. Les courbes ajustées sont indiquées en traits plus épais.

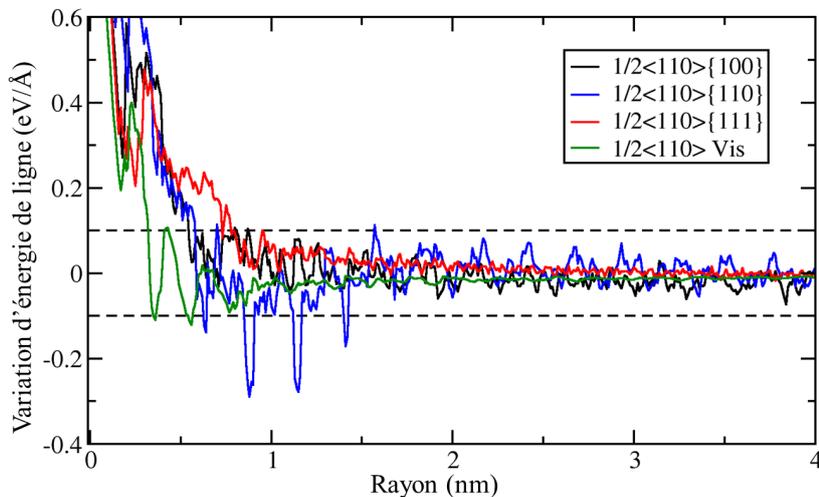


FIGURE 4.17 – Différences entre l'énergie de ligne calculée et ajustée des dislocations coin {100}, {110}, {111} et vis en fonction de la distance r à la dislocation. Les traits en pointillés indiquent des différences d'énergie de $\pm 0,1$ eV/Å.

de la dislocation vis est plus élevée que celle de la dislocation coin {100}.

Cependant, les faibles densités expérimentales de dislocations mesurées par Yust *et al.* [2] nous indiquent que les dislocations sont éloignées les unes des autres et donc que seule leur énergie élastique va influencer leurs interactions. Le mouvement des dislocations est donc gouverné par les contraintes de Peierls sans que les énergies de cœur de dislocation n'interviennent. La faible distance à la dislocation à partir de laquelle l'élasticité linéaire domine (3 nm) justifie que dans notre cas, les glissements à ces densités seront également gouvernés par les contraintes de cisaillement critiques pour les configurations stables des dislocations de tous les systèmes de glissement. L'étude de ces contraintes de Peierls pour déterminer le système de glissement principal des dislocations est justement l'objet du prochain chapitre.

Résumé

Nous avons étudié les structures de cœur des dislocations stœchiométriques coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ et de la dislocation vis. Nous avons introduit des dipôles de dislocations formant un réseau quadripolaire avec BABEL [154] pour minimiser les interactions élastiques entre dislocations. Les structures de cœur initialement introduites sont celles décrites dans la littérature et données dans la section 1.2.3. Nous déterminons les configurations stables de ces dislocations par une minimisation d'énergie d'une part, et par des dynamiques moléculaires à 300K et 1000K suivies de trempes d'autre part. Les configurations les plus stables du cœur de la coin $\{100\}$ et de la dislocation vis sont particulières : elles voient leur périodicité doublée dans la direction de la ligne par rapport aux cœurs métastables plus simples. Cette modification de périodicité s'accompagne de déplacements atomiques et de variations de charges atomiques au niveau des cœurs et peut être expliquée par l'équilibration des charges pour la coin $\{100\}$. Les énergies de ligne des configurations stables des dislocations ont ensuite été obtenues en fonction de la distance à la dislocation en calculant la différence d'énergie par rapport au cristal parfait dans un cylindre autour de la dislocation. Ces énergies ont été ajustées dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire anisotrope. La stabilité relative des dislocations est en accord avec l'élasticité linéaire pour une distance supérieure à 3 nm. Un rayon de 1,5 nm est pertinent pour décrire les énergies de cœur des dislocations. A cette distance, l'énergie de la vis est plus élevée que celle de la coin $\{100\}$. Néanmoins, les densités expérimentales de dislocations indiquent que les interactions entre dislocations seront gouvernées par l'élasticité et que les mouvements de ces dislocations dépendront donc des contraintes de Peierls dans les différents plans de glissement.

Summary

We studied stoichiometric dislocation core structures for $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ and $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ edge dislocations and for the screw dislocation. We introduced dislocation dipoles with a quadrupolar arrangement with BABEL software [154] in order to minimize elastic interactions. Initial dislocation core structures considered are those described in the literature which are shown in section 1.2.3. We find the stable dislocation core configurations with energy minimization on the first hand, and with molecular dynamic simulations at 300K and 1000K followed by a quench on the second hand. The most stable edge $\{100\}$ and screw core configurations are peculiar : their periodicity is equal to twice the perfect cristal periodicity along the dislocation line direction. These double periodicities go with atomic displacements and charge variations at the cores that can be explained by the charge equilibration for the $\{100\}$ edge core. Dislocation line energies have been computed thereafter for the most stable core configurations. These ones are derived as the energy difference between the faulted configuration and a perfect crystal in a cylinder centered at the dislocation and adjusted in the frame of anisotropic linear elasticity theory. The relative stability of dislocations is in agreement with linear elasticity for a distance above 3 nm. The meaningful radius that describes dislocation core energies is found to be 1.5 nm. At this distance, the screw dislocation line energy is higher than the one for the $\{100\}$ edge dislocation. Nevertheless, experimental dislocation densities indicate that dislocation interactions are governed by elasticity and that their glide will rely on Peierls stress in the various glide planes.

Chapitre 5

Systeme de glissement principal et potentiel de Peierls dans UO_2

Sommaire

5.1 Détermination du système de glissement principal des dislocations	102
5.1.1 Création de cellules de simulations contenant une seule dislocation	102
5.1.2 Application de contraintes de cisaillement résolues dans le plan de glissement	104
5.1.3 Glissement de dislocations droites à température nulle	104
5.1.4 Caractérisation du système de glissement principal	108
5.1.5 Stœchiométrie de la dislocation vis dans UO_2 et UO_{2+x}	110
5.2 Tentative de détermination du potentiel de Peierls à contrainte nulle	113
5.2.1 Modélisation du glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à contrainte nulle	113
5.2.2 Déplacement d'oxygène au cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$	114
5.2.3 Changement de symétrie de la dislocation au cours du glissement	117
5.2.4 Calcul de la position de la dislocation par la fonction de désaccord	118
5.2.5 Modélisation des différents chemins de glissement	120
5.2.6 Caractérisation du potentiel de Peierls	122

Préambule

Après avoir déterminé dans le chapitre 4 les configurations les plus stables de chaque dislocation, nous étudions dans ce chapitre le mouvement de dislocations droites par deux approches. Dans un premier temps, nous modélisons le glissement des dislocations droites coin et vis dans les trois plans de glissement par des tests de cisaillement afin de déterminer le plan de glissement principal et la contrainte de Peierls associée au glissement dans ce plan. Ensuite nous tentons de déterminer le potentiel de Peierls de ce glissement en modélisant le mouvement de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à contrainte nulle par la méthode NEB. Nous étudions pour cela les différents chemins possibles pour le glissement de la dislocation mais nous heurtons à la complexité de la description du mouvement de la dislocation.

5.1 Détermination du système de glissement principal des dislocations

Dans l'objectif d'étudier le mouvement de dislocations sous contrainte et en température (ce qui sera l'objet du chapitre suivant), nous nous concentrons dans un premier temps sur le glissement de dislocations droites à température nulle. Nous procédons d'abord à des tests de cisaillement résolu dans un plan de glissement sur les dislocations coins $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ et sur la dislocation vis. Cette étude nous permettra de caractériser la déformation plastique en déterminant pour chaque dislocation et pour chacun des plans de glissement $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ considérés la contrainte critique associée à ce glissement. Le plan dans lequel les contraintes critiques (à la fois pour les dislocations coin et vis) sont les plus faibles sera le plan de glissement principal et la contrainte critique résolue maximale (parmi les deux contraintes obtenues pour les dislocations coin et vis dans ce plan) sera alors la contrainte de Peierls dans ce plan. Nous détaillons dans un premier temps la procédure utilisée pour déterminer ces contraintes puis donnons les résultats obtenus et discutons des mécanismes de glissement particuliers observés.

5.1.1 Création de cellules de simulations contenant une seule dislocation

Nous avons choisi de ne pas utiliser de cellules contenant un réseau quadripolaire de dislocations. En effet, si l'on applique une contrainte de cisaillement résolue dans le plan de glissement sur ce réseau, les deux dislocations du dipôle se déplaceront dans des directions opposées à la contrainte critique. La distance entre les dislocations diminuera et leur énergie d'interaction augmentera donc. Le réseau de dislocations ne sera alors plus quadripolaire.

Nous choisissons donc de construire des cellules contenant une seule dislocation et deux surfaces libres, telles que décrites par Osetsky et Bacon [174]. Pour éviter que la dislocation n'atteigne les surfaces libres du cristal, ces dernières doivent être parallèles au plan de glissement. Nos cellules ont pour vecteurs de base \mathbf{x} , \mathbf{y} et \mathbf{z} . Le plan de glissement et les surfaces libres sont orthogonaux à la direction \mathbf{z} . Le vecteur de Burgers des dislocations est toujours colinéaire à \mathbf{x} et leur vecteur ligne sera donc selon \mathbf{y} (resp. \mathbf{x}) pour les dislocations coin (resp. vis). Puisque l'orientation cristalline des cellules est choisie selon le plan de glissement, nous devons considérer trois cellules différentes pour étudier le glissement des dislocations vis dans les trois plans $\{100\}$ $\{110\}$ et $\{111\}$. Il faut donc construire une boîte de simulation pour chaque dislocation coin et 3 pour la dislocation vis. Les vecteurs de base \mathbf{x} , \mathbf{y} et \mathbf{z} sont les mêmes que ceux donnés dans le chapitre précédent pour les cellules contenant des dipôles de dislocations coin pour chacun des plans étudiés (section 4.2.1).

Le logiciel BABEL [154] que nous avons utilisé dans le chapitre précédent ne permet pas de construire des cellules contenant une seule dislocation. Nous ne l'avons donc pas utilisé. Pour introduire les dislocations coin, nous avons supprimé un demi-plan d'atomes (de coordonnées $z < 0$) orthogonal au vecteur de Burgers puis avons simplement appliqué un gradient de déplacement sur la partie inférieure du cristal pour supprimer le vide créé et ainsi former la dislocation. Ce processus est décrit sur la partie haute figure 5.1. Pour introduire les dislocations vis, nous avons cisailé les parties inférieures et supérieures du cristal dans des directions opposées au centre de la cellule. Ces cisaillements sont représentés sur la partie basse de la figure 5.1. Ce processus crée néanmoins une faute d'empilement aux limites périodiques selon les plans orthogonaux à \mathbf{y} . Cette faute est supprimée en remplaçant le vecteur de périodicité \mathbf{L}_y de la cellule par le vecteur $\mathbf{L}_y + 1/2\mathbf{b}$ (ou \mathbf{b} est le vecteur de Burgers, colinéaire à \mathbf{x}).

Les configurations obtenues sont alors relaxées avec LAMMPS par une minimisation d'énergie et une relaxation du volume pour supprimer les contraintes résiduelles dans les cellules. Avant d'appliquer ce processus, nous avons manuellement déplacé des atomes au cœur des dislocations de manière à nous assurer d'obtenir les configurations des cœurs les plus stables observées dans la section 4.2.2 (et représentées sur la gauche des figures 4.10, 4.12, 4.13 et 4.15). De plus, au cours de la relaxation, nous avons fixé la coordonnée z des atomes d'uranium aux deux surfaces des cel-

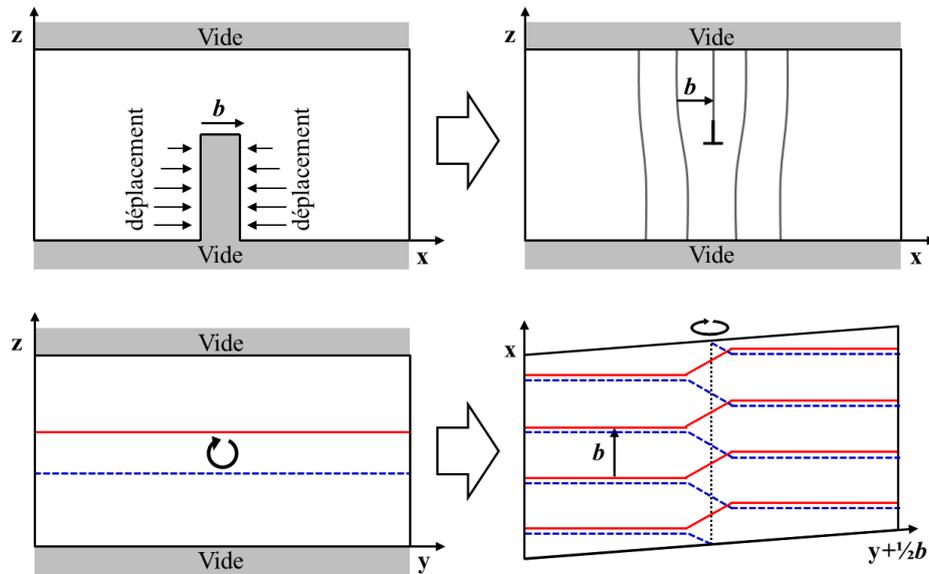


FIGURE 5.1 – Processus de création de cellules contenant une seule dislocation et deux surfaces libres. Le processus pour les dislocations coin est représenté en haut et celui pour les dislocations vis en bas. Pour cette dernière, les lignes rouges et bleues indiquent les déplacements effectués sur les parties hautes et basses du cristal pour créer la dislocation.

lules de manière à conserver des surfaces planes. Les conditions aux limites sont tri-périodiques et le vide entre les deux surfaces libres à une épaisseur de 2 nm. Toutes les surfaces libres sont stœchiométriques et sont celles étudiées dans la section 3.1.3 et représentées sur la figure 3.1. Pour l'étude du plan de glissement $\{100\}$, nous avons considéré la surface $\{100\}A$ (figure 3.1.(a)) de plus basse énergie parmi les deux étudiées.

Les cellules sont de dimensions (L_x, L_y, L_z) avec $L_z \approx 20$ nm et $L_x \approx 12$ nm pour les dislocations coin ($L_y \approx 12$ nm pour les vis). Nous avons vu dans le chapitre 4 que plusieurs dislocations (les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ et la dislocation vis) avaient une périodicité doublée dans la direction de la ligne. Nous avons alors choisi de fixer la périodicité dans cette direction à deux vecteurs unitaires pour ces dislocations. Les dimensions des cellules sont alors égales à $40 \times 2 \times 20$ vecteurs unitaires pour les dislocations coin (resp. $2 \times 40 \times 20$ pour les dislocations vis) pour l'étude du glissement $\{100\}$. Pour le glissement $\{110\}$ les cellules correspondent à $40 \times 1 \times 30$ répétitions des vecteurs unitaires pour les dislocations coin (resp. $2 \times 30 \times 30$ pour les dislocations vis). Pour le glissement $\{111\}$ les boîtes de simulations sont égales à $40 \times 1 \times 12$ vecteurs de base pour les dislocations coin (resp. $2 \times 18 \times 12$ pour les vis). Les cellules considérées contiennent alors entre 7000 et 11000 atomes suivant les orientations.

Avant d'effectuer les tests de cisaillement, plusieurs vérifications ont été réalisées. Premièrement, les surfaces libres ont la même géométrie et la même carte de charge que celles modélisées dans la section 3.1.3. On peut notamment remarquer que les écarts de charges par rapport au cristal parfait sont toujours localisés dans une couche de moins d'1 nm d'épaisseur aux surfaces. Ainsi, la répartition des charges ne sera pas modifiée par l'interaction entre la dislocation et les surfaces. Nous avons également vérifié que les structures de cœur des dislocations après relaxation avec LAMMPS étaient identiques à celles obtenues dans le chapitre 4. Enfin, nous avons étudié l'effet de la taille des boîtes sur les structures de cœur des dislocations et les configurations des surfaces libres. Nous avons pour cela multiplié par deux les dimensions des cellules, soit dans la direction z orthogonale aux surfaces, soit dans la direction du glissement (x pour les dislocations coin et y pour les dislocations vis), soit dans ces deux directions simultanément. Ni les surfaces libres, ni les configurations de cœur des dislocations ne sont modifiées. Nous avons alors réalisé nos essais de cisaillement avec les plus petites tailles de boîtes.

5.1.2 Application de contraintes de cisaillement résolues dans le plan de glissement

Les essais de cisaillement ont été réalisés en appliquant des déformations élastiques de telle façon que la contrainte résultante soit résolue dans le plan de glissement, c'est-à-dire qu'elle n'ait qu'une seule composante σ_{xz} colinéaire au vecteur de Burgers des dislocations. Les déformations à appliquer pour obtenir cette contrainte peuvent alors être déduites par la loi de Hooke 1.2. Les tenseurs des constantes élastiques $C_{ij}^{\{100\}}$, $C_{ij}^{\{110\}}$ et $C_{ij}^{\{111\}}$ dans la base de vecteurs de chaque orientation du cristal considérée sont déterminés avec BABEL par rotation du tenseur d'élasticité de la maille cubique élémentaire. Nous donnons l'expression de ces tenseurs d'élasticité en fonction de leurs termes non-nuls (en notation de Voigt) :

$$C_{ij}^{\{100\}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

$$C_{ij}^{\{110\}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$C_{ij}^{\{111\}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{56} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{56} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{56} & -C_{56} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Pour étudier le glissement selon les plans $\{100\}$ et $\{110\}$, la déformation à appliquer sera simplement colinéaire à la contrainte σ_{xz} recherchée. Pour le glissement selon le plan $\{111\}$, il est nécessaire d'ajouter une composante de déformation ϵ_{xy} proportionnelle à $-(C_{56}/C_{66})\epsilon_{xz}$ pour que seul le terme σ_{xz} de la contrainte résultante soit non-nulle.

Les déformations ont été imposées au fur et à mesure par incrément de 0,1 % jusqu'à atteindre une déformation totale de 10 à 20 %. Entre chaque incrément, l'énergie de la structure est minimisée avec l'algorithme HFTN et un seuil de force de 10^{-3} eV/Å. Ce processus permet de modéliser à 0K un cisaillement avec une rampe de déformation. Au cours de ces relaxations, les centres de gravité de couches d'1 nm d'épaisseur aux surfaces sont fixés dans les directions x et y pour maintenir la déformation. De plus, les atomes de ces couches sont astreints à se déplacer dans ce plan (x,y) pour que les surfaces libres ne soient pas déformées dans la direction z . Ces contraintes de relaxation sont similaires à celles utilisées par Rodney *et al.* [175] en dynamique moléculaire et permettent de réaliser la modélisation de dislocations dans une approximation d'un cristal infini.

On peut noter que le tenseur des contraintes calculé par LAMMPS à partir des forces atomiques est corrigé, car celui-ci prend en compte le volume total de la boîte de simulation et non le volume du cristal (qui est plus faible car nous avons une couche de vide de 2 nm entre nos surfaces libres). Nous vérifions que dans le cas des petites déformations, toutes les composantes du tenseur des contraintes sont négligeables sauf σ_{xz} .

5.1.3 Glissement de dislocations droites à température nulle

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour les dislocations coin et vis glissant dans le plan $\{100\}$ sont présentées sur la figure 5.2. L'allure de la courbe pour la dislocation coin cor-

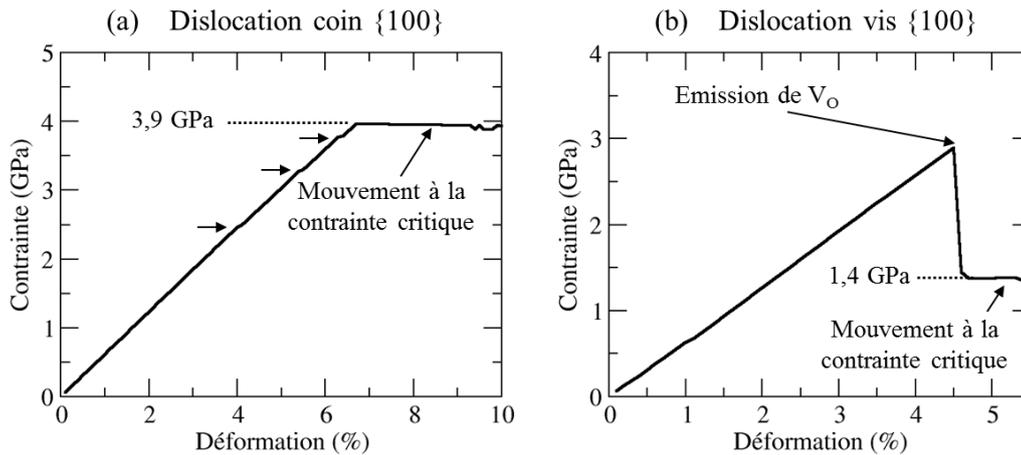


FIGURE 5.2 – Réponse en contrainte à la déformation pour les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ (à gauche) et vis $1/2\langle 110 \rangle$ (à droite) pour un cisaillement résolu dans un plan $\{100\}$. Les changements de structure de cœur de la dislocation coin à 2,4 GPa, 3,2 GPa et 3,7 GPa sont indiqués par des flèches.

respond au comportement typique attendu pour un tel essai de déformation. Dans un premier temps, la réponse en contrainte à la déformation est linéaire car purement élastique. La contrainte suit alors la loi de Hooke et est proportionnelle à la déformation (le coefficient de proportionnalité est C_{55} , égal à 63 GPa pour cette orientation). A partir d'une certaine contrainte critique, égale à 3,9 GPa pour cette dislocation, la réponse à la déformation est constante. A partir de ce moment, la dislocation est mobile et glisse pour relaxer toute déformation augmentant la contrainte au delà du seuil.

Nous notons également que la structure de cœur de la dislocation est modifiée à partir de différentes contraintes égales à 2,4 GPa, 3,2 GPa et 3,7 GPa. La modification la plus notable a lieu à 3,7 GPa, juste en dessous de la contrainte critique. La structure de cœur obtenue à la contrainte de glissement est présentée sur la figure 5.3 à droite. Elle est comparée à la structure de cœur stable à contrainte nulle à gauche sur la figure. Nous pouvons remarquer que le cœur de la dislocation à la contrainte seuil est étendu dans la direction du glissement (indiquée par une flèche). Cette extension nous est indiquée par les variations de charge des atomes au cœur de la dislocation. De plus, comme à la contrainte nulle, le cœur a une périodicité doublée dans la direction choisie.

Ensuite, lorsque la contrainte atteint la valeur critique, on observe qu'entre deux incréments successifs de déformation appliqués, la structure de cœur se décale dans la direction de la ligne de dislocation d'une seule vallée de Peierls (soit sur la plus petite longueur de périodicité dans la direction du glissement).

La courbe contrainte-déformation de la dislocation vis dans un plan $\{100\}$ (à droite sur la figure 5.2) est particulière. Nous notons que la réponse à la déformation est effectivement linéaire aux faibles déformations. Cependant, lorsque la contrainte atteint un seuil de 2,9 GPa, la contrainte chute à 1,4 GPa puis reste constante à cette valeur. Cette variation brutale est due à l'émission d'une lacune d'oxygène par le cœur de la dislocation. Cette émission se produit à la contrainte critique de 2,9 GPa. La structure de cœur sur-stœchiométrique résultante est alors glissile à la contrainte de 1,4 GPa. Elle va dans un premier temps relaxer la contrainte (initialement égale à 2,9 GPa) en glissant instantanément sur plusieurs vallées de Peierls (18 vallées pour être exact) puis va glisser progressivement lorsqu'on poursuit la déformation (la contrainte est alors constante et vaut 1,4 GPa). Bien que nous parlons d'une seule lacune d'oxygène pour simplifier le discours, il s'agit en fait de l'émission d'une rangée de lacunes dans la direction de la ligne. Ces lacunes sont séparées deux à deux d'une distance égale à $2b$. La dislocation droite infinie glisse donc en émettant une lacune d'oxygène tous les deux vecteurs de périodicité du cristal. Nos simulations étant réalisées sur une longueur de $2b$ dans cette direction, nous n'observons en pratique l'émission que d'une seule lacune.

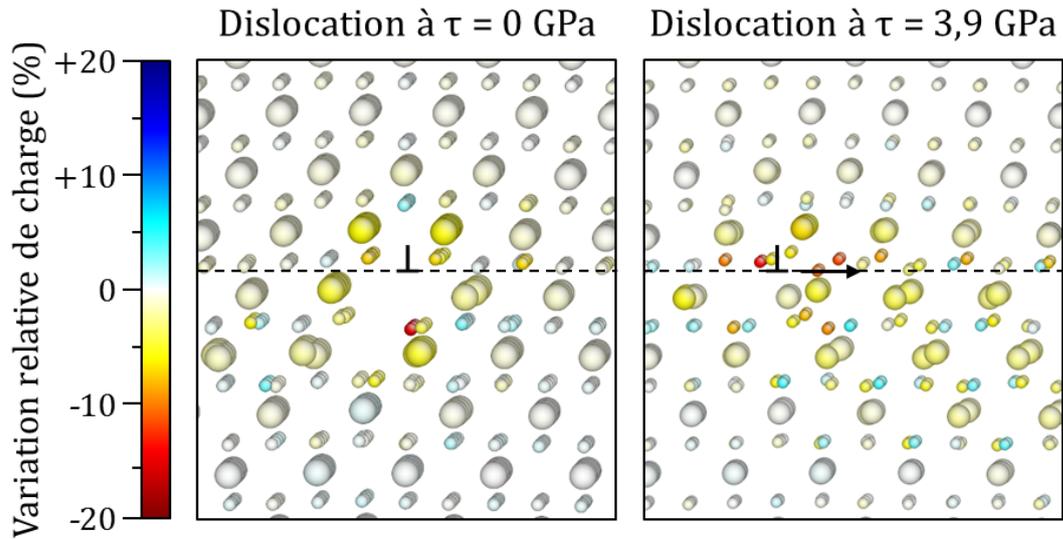


FIGURE 5.3 – Structure de cœur des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à contrainte nulle (gauche) et à la contrainte de glissement (à droite). La direction du glissement est indiquée par une flèche.

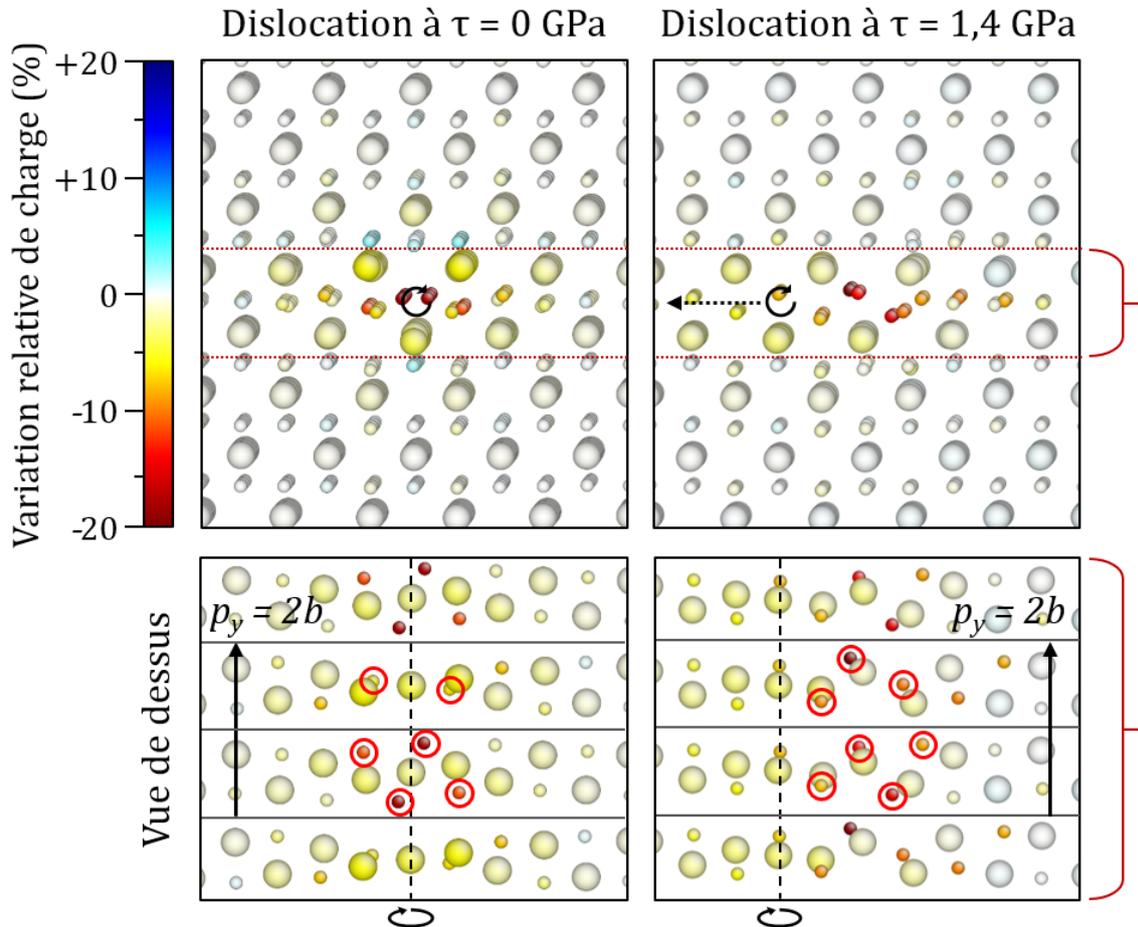


FIGURE 5.4 – Structure de cœur des dislocations vis $1/2\langle 110 \rangle$ stœchiométrique à contrainte nulle (gauche) et sur-stœchiométrique et à la contrainte de glissement (à droite). La direction du glissement est indiquée par une flèche en pointillés. Les dislocations sont visualisées dans une direction orthogonale au vecteur ligne (haut) et dans le plan de glissement $\{100\}$ (en bas) pour les couches d'atomes indiquées entre les traits rouge en pointillés. Les atomes d'oxygène au cœur de la dislocation sont entourés en rouge.

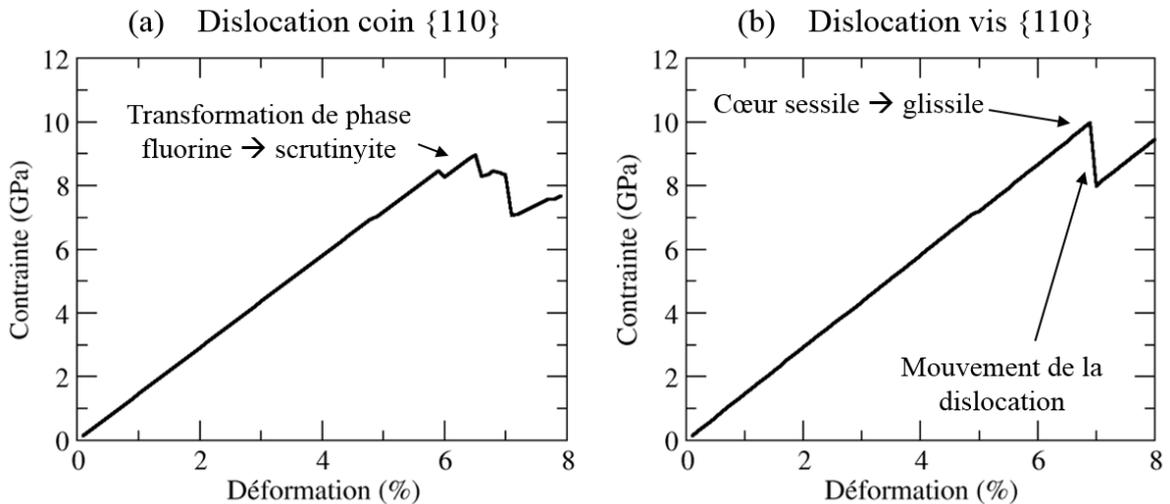


FIGURE 5.5 – Réponse en contrainte à la déformation pour les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ (à gauche) et vis $1/2\langle 110 \rangle$ (à droite) pour un cisaillement résolu dans un plan $\{110\}$.

La structure de cœur hyper-stœchiométrique obtenue à cette contrainte est présentée sur la figure 5.4 à droite selon deux orientations différentes et est comparée au cœur vis stable et stœchiométrique à contrainte nulle (à gauche sur la figure). Nous pouvons voir par les variations de charge des atomes au cœur de la dislocation que celui-ci est étendu dans le plan de glissement dans le sens du glissement. Les atomes d'oxygène en plus au niveau du cœur se situent légèrement "à l'arrière" de la dislocation (dans la direction du glissement). On remarque que s'il y a alternativement 2 et 4 atomes d'oxygène (entourés en rouge sur la figure) au cœur de la dislocation stœchiométrique $2b$ -périodique à contrainte nulle (ce point est détaillé dans la section 4.2.2), on observe une alternance de 3 et 4 atomes d'oxygène au cœur de la dislocation sur-stœchiométrique à la contrainte de glissement. Ce nombre d'atomes d'oxygène observés est en accord avec l'émission d'une lacune tous les deux vecteurs de périodicité dans la direction de la ligne.

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour les dislocations coin et vis pour un cisaillement résolu dans un plan $\{110\}$ (resp. $\{111\}$) sont présentées sur la figure 5.5 (resp. la figure 5.6). La première chose que l'on peut remarquer est qu'aucune de ces courbes n'a le comportement attendu linéaire puis constant observé pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ (à gauche sur la figure 5.2). Si la réponse en contrainte est effectivement linéaire aux faibles déformations, elle est loin d'être constante aux plus fortes déformations. Nous expliquons ces résultats dans les paragraphes suivants.

Lorsque les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ et $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ sont soumises à une rampe de déformation, celles-ci ne glissent pas, elles restent immobiles. Nous observons pour ces deux essais de déformation une transition de phase se produisant dans la zone en traction des dislocations (proche du cœur dans la partie où des plans atomiques ont été supprimés) à partir d'une certaine contrainte critique (égale à 9 GPa pour la coin $\{110\}$ et 8,3 GPa pour la coin $\{111\}$) et s'étendant jusqu'à la surface libre inférieure. À l'œil, la nouvelle phase polymorphe de la fluorine observée dans cette zone est la scrutinyite pour la dislocation coin $\{110\}$ et la phase rutile pour la coin $\{111\}$. Ces transformations de phase ne permettent pas aux dislocations de glisser. Les structures cristallines de ces phases sont représentées sur la figure 1.4 dans la section 1.1.4 et elles ont été étudiées dans la section 3.1.2. Nous avons vu qu'elles étaient stables à un volume supérieur à celui de la phase fluorine. Il n'est donc pas étonnant d'observer ces transitions de phases dans les zones en tension des dislocations, dans lesquelles le volume des unités de fluorine est plus élevé. De telles transitions de la fluorine vers les phases rutile ou scrutinyite ont pu être modélisées en DFT dans des cristaux parfaits par Fossati *et al.* [30]. Elles ont également été observées en dynamique moléculaire lors d'essais de traction sur polycristaux ou de fracture [31; 32].

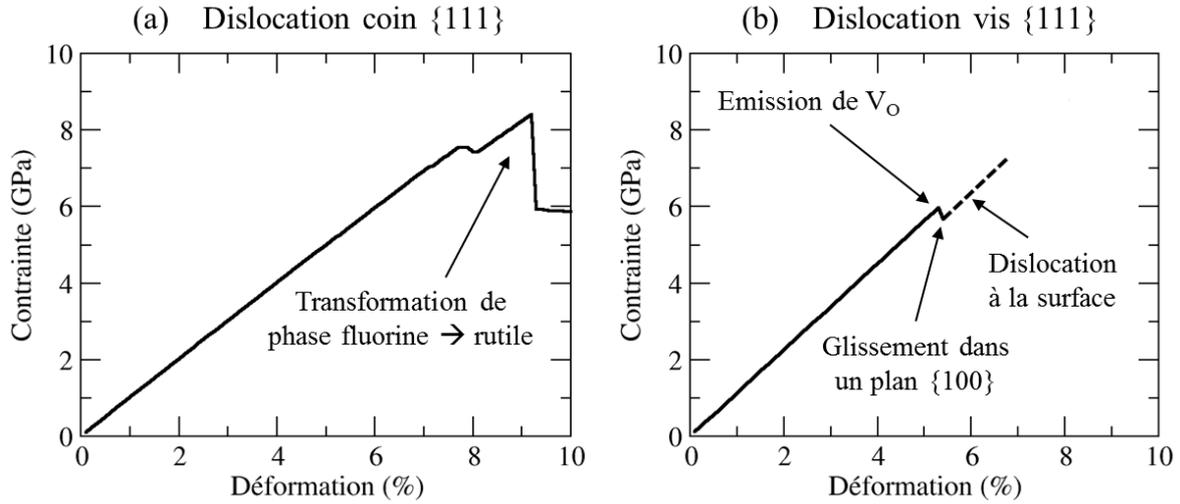


FIGURE 5.6 – Réponse en contrainte à la déformation pour les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{111\}$ (à gauche) et vis $1/2\langle 110 \rangle$ (à droite) pour un cisaillement résolu dans un plan $\{111\}$.

Le glissement de la dislocation vis dans les plans $\{110\}$ est également observé, mais par un processus différent de celui du glissement $\{100\}$. La réponse en contrainte à la déformation est linéaire jusqu'à une contrainte seuil de 9,5 GPa. A cette contrainte, la dislocation va adopter une structure de cœur glissile et va se déplacer en diminuant la contrainte jusqu'à atteindre un seuil de 7,5 GPa à partir duquel la dislocation reprend sa structure de cœur initiale. Ainsi, la dislocation glisse donc par un mécanisme d'ancrage et de désancrage à la contrainte de 9,5 GPa.

Lorsqu'une contrainte résolue est appliquée dans un plan $\{111\}$, la dislocation vis se déplace dans un plan $\{100\}$ à 60° du plan $\{111\}$ par glissement dévié selon le même mécanisme que celui décrit pour un cisaillement résolu dans un plan $\{100\}$: la dislocation émet des lacunes d'oxygènes avant de glisser. Cela se traduit par la chute de contrainte observée lorsque celle-ci atteint 6 GPa (indiquée par une flèche sur la figure 5.6 à droite). Ce glissement se produit instantanément jusqu'à ce que la dislocation atteigne l'une des surfaces libres et qu'elle disparaisse en formant une marche. On peut noter que contrairement au cas où le cisaillement est résolu dans le plan $\{100\}$, nous n'avons pas pu observer le glissement de la dislocation sur-stœchiométrique sur une seule vallée de Peierls à la contrainte de glissement : la dislocation a rejoint une surface libre avant que cette contrainte ne soit atteinte. La contrainte d'émission de lacune $\tau^{\{100\}}$ résolue dans le plan de glissement de la dislocation peut être calculée avec la loi de Schmid dans le cas d'une contrainte uniaxiale :

$$\tau^{\{100\}} = \sigma \cos(\theta) \cos(\chi) \quad (5.4)$$

où σ est la contrainte appliquée. θ est l'angle entre la direction de la contrainte appliquée et la direction de glissement. On a $\theta = 60^\circ$. $\chi = \pi/2 - \theta = 30^\circ$ est l'angle entre la direction de la contrainte appliquée et la normale au plan de glissement. La contrainte de cisaillement résolue d'émission de lacune est alors égale $\tau^{\{100\}}$ à 2,6 GPa. Cette valeur est proche de la contrainte de 2,9 GPa calculée précédemment et la loi de Schmid s'applique donc plutôt bien pour cette contrainte critique.

5.1.4 Caractérisation du système de glissement principal

Les contraintes critiques de glissement obtenues précédemment pour les dislocations coin et vis dans les 3 plans de glissement $\{100\}$ $\{110\}$ et $\{111\}$ sont indiquées dans le tableau 5.1. Pour les dislocations coin $\{110\}$ et $\{111\}$, puisque nous n'avons pas observé le glissement, on peut en déduire que les contraintes critiques de glissement sont supérieures aux contraintes de transition de phase obtenues. Les contraintes les plus faibles sont associées au glissement des dislocations coin et vis dans les plans $\{100\}$. On peut donc conclure que ce plan est le plan de glissement principal à basse température. De plus, puisque la contrainte critique de glissement de la dislocation

TABLEAU 5.1 – Contraintes de cisaillement critiques des dislocations coin et vis dans les plans {100}, {110} et {111}. Les mécanismes observés sont décrits dans la section précédente.

Dislocation	Plan de glissement	Contrainte seuil (GPa)	Figure	Observations à la contrainte seuil
Coin	{100}	3,9	5.2 gauche	Glissement dans un plan {100}
Coin	{110}	9,0	5.5 gauche	Transition de phase fluorine → scrutinyite
Coin	{111}	8,3	5.6 gauche	Transition de phase fluorine → rutile
Vis	{100}	2,9/1,4	5.2 droite	Émission de lacunes d'oxygène à 2,9 GPa puis glissement à 1,4 GPa
Vis	{110}	9,5/7,5	5.5 droite	Glissement par ancrage-déancrage avec modification du cœur.
Vis	{111}	6,0	5.6 droite	Glissement dévié dans un plan {100} par émission de lacunes d'oxygène.

coin (3,9 GPa) est plus élevée que celles de la vis (2,9 GPa et 1,4 GPa), nous pouvons en déduire que le glissement du système principal à température nulle est limité par les composantes coin des dislocations. Ainsi la contrainte de Peierls dans le plan de glissement principal {100} est égale à 3,9 GPa. Nos conclusions sont qualitativement en accord avec les observations expérimentales [1–3] réalisées sur des monocristaux entre 600°C et 1400°C montrant que {100} est bien le plan de glissement principal et que les dislocations coin limitent le glissement dans ce plan.

Ces résultats peuvent être comparés aux contraintes critiques calculées par Skelton *et al.* [69] à partir de surfaces d'énergie de fautes d'empilement (voir section 4.1) avec le modèle continu des dislocations de Peierls-Nabarro [56; 171; 172]. Ils ont réalisé cette étude avec différents potentiels empiriques. Leurs résultats montrent qu'avec la plupart des potentiels (6 des 7 potentiels qu'ils ont considérés), les contraintes critiques les plus faibles sont associées au glissement des dislocations coin et vis dans les plans {100} et les contraintes les plus élevées correspondent au glissement de ces dislocations dans les plans {110}. Skelton *et al.* montrent donc aussi qu'en accord avec les expériences, {100} est le plan de glissement principal des dislocations en potentiels empiriques à basse température.

Avec des valeurs comprises entre 2,7 GPa et 5,8 GPa, la contrainte critique de glissement de la dislocation coin dans ces plans {100} que Skelton *et al.* ont calculée pour ces différents potentiels est comparable à celle que nous obtenons (3,9 GPa). Cependant, pour tous les potentiels, la contrainte critique associée au glissement de la dislocation vis dans ce plan est supérieure à celle de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$. Ainsi, contrairement aux observations, le modèle de Peierls-Nabarro utilisé par Skelton *et al.* prédit que les dislocations vis limitent le glissement dans les plans {100}. Le mécanisme particulier que nous observons pour le glissement de la dislocation vis (émission de lacunes d'oxygène avant glissement) n'est pas du tout observable par la modélisation continue des dislocations utilisée par Skelton *et al.* dans leur étude. Il n'est alors pas étonnant que les contraintes critiques pour cette dislocation calculée à l'échelle atomique et par ce modèle de Peierls-Nabarro soient très différentes et prédisent une plasticité différente dans le système de glissement principal. Dans le cas présent, le modèle de Peierls-Nabarro ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux.

La contrainte de Peierls que nous obtenons, correspondant à la limite à température nulle de la CRSS est élevée (3900 MPa). Les CRSS expérimentales sont largement plus faibles que cette valeur, même à basse température (environ 60 MPa à 600°C). Ces contraintes critiques expérimentales

sont reportées sur la figure 1.9 dans la section 1.2.2. Cette différence suggère qu'un mécanisme de Peierls contrôle le glissement aux faibles températures. Ce mécanisme est décrit dans la section 1.2.1 et est caractérisé par la formation et l'extension de paires de décrochements sur les dislocations limitant le glissement. Ce mécanisme permet aux dislocations de glisser à température finie à des contraintes bien inférieures à la contrainte de Peierls. Il convient donc de le considérer pour modéliser le mouvement des dislocations en température dans le plan de glissement principal et ainsi décrire la plasticité des monocristaux. Cette modélisation nécessite néanmoins de connaître au préalable le potentiel de Peierls (également introduit dans la section 1.2.1). Les calculs que nous avons effectué dans cette section ne nous ont pas permis de le déterminer : nous avons seulement pu déduire la contrainte de Peierls proportionnelle à la dérivée maximale de ce potentiel de Peierls par rapport à la position de la dislocation. Nous tentons dans la deuxième partie de ce chapitre de déterminer ce potentiel.

Nous avons obtenu deux contraintes critiques pour décrire le mouvement de la dislocation vis dans les plans $\{100\}$: la contrainte d'émission de lacunes d'oxygène (2,9 GPa) et la contrainte de glissement de la dislocation sur-stœchiométrique (1,4 GPa). Nous pouvons nous demander laquelle de ces contraintes est pertinente pour décrire le mouvement de la dislocation vis. Cette question revient à poser la suivante : la dislocation vis la plus stable est elle stœchiométrique ou sur-stœchiométrique ? Quoi qu'il en soit, le mouvement des dislocations dans le plan de glissement principal $\{100\}$ sera toujours gouverné par les composantes coin à basse température car la contrainte critique de ces dernières est plus élevée à 0K. La stœchiométrie des dislocations vis dans UO_2 et UO_{2+x} est discutée dans la section suivante.

5.1.5 Stœchiométrie de la dislocation vis dans UO_2 et UO_{2+x}

Si la dislocation est plus stable en restant stœchiométrique, elle émettra des lacunes d'oxygène à 2,9 GPa afin d'adopter sa configuration glissile. Elle glissera alors à 1,4 GPa jusqu'à absorber à nouveau des lacunes d'oxygène. Le glissement se produira alors par un mécanisme d'ancrage/déancrage en émettant et en absorbant alternativement des lacunes d'oxygène. La contrainte critique pour activer ce mode de glissement sera alors égale à la valeur la plus grande des deux contraintes observées, soit 2,9 GPa.

Nous avons vérifié si ce mécanisme se produisait dans nos simulations en poursuivant l'essai de déformation réalisé précédemment pour la dislocation vis stœchiométrique. La dislocation, après émission de lacune d'oxygène, continue de glisser jusqu'à franchir la limite périodique de la cellule. Elle finit alors par absorber la lacune qu'elle a émise auparavant. La contrainte chute de 1,4 GPa à 1,2 GPa au moment de l'absorption. Ensuite, le cœur retrouve sa configuration initiale stœchiométrique et la réponse en contrainte à la déformation est à nouveau linéaire jusqu'à ré-émission de la lacune. Cette observation indique que la dislocation vis serait plus stable lorsqu'elle reste stœchiométrique dans UO_2 .

On peut caractériser la stabilité du cœur vis-à-vis de sa stœchiométrie à contrainte nulle par un simple bilan énergétique. On remarque que l'énergie du système augmente de 1,91 eV (pour une longueur de ligne de $2b$) lorsqu'on passe du cœur stœchiométrique au cœur sur-stœchiométrique et à une lacune isolée. Nous montrons donc qu'à contrainte nulle la dislocation stœchiométrique sera la plus stable.

Ce résultat n'est néanmoins valable que dans l'oxyde stœchiométrique. Nous avons vu dans la section 1.1.5 que les interstitiels d'oxygènes sont les défauts ponctuels principaux dans l'oxyde faiblement sur-stœchiométrique. Il faut alors comparer dans UO_{2+x} l'énergie du cœur sur-stœchiométrique avec l'énergie d'un système composé d'une dislocation vis stœchiométrique et d'un interstitiel d'oxygène isolé. On observe alors que le cœur enrichi en oxygène est plus stable, avec une énergie inférieure de 2,34 eV tous les deux vecteurs de périodicité dans la direction de la ligne. Cette valeur de 2,34 eV peut être considérée comme une énergie de liaison par oxygène ajouté et peut alors être comparée à cette même grandeur, calculée dans la section 3.2.2 pour la lacune

d'uranium et dans la section 7.1.1 pour les agrégats d'oxygène. On en déduit que parmi tous les défauts considérés, le plus stable sera celui que nous venons d'étudier, c'est-à-dire l'interstitiel d'oxygène décorant une dislocation vis. Bien que nous n'ayons pas complété ce bilan énergétique en étudiant la décoration des différentes dislocations par les interstitiels d'oxygène et lacunes d'uranium, on peut néanmoins penser étant donné nos résultats que les dislocations vis seront enrichies en oxygène. Seules ces dislocations vis décorées seront ainsi présentes dans UO_{2+x} . Elle glisseront donc à la contrainte de 1,4 GPa.

Nous avons vérifié, en effectuant un essai de déformation sur ce cœur sur-stœchiométrique que le glissement se produit bien à cette contrainte critique sans émission de lacune. La courbe contrainte-déformation est alors régulière (linéaire puis constante).

On en conclut donc que la contrainte critique apparente résolue associée au glissement de la dislocation vis dans le plan $\{100\}$ à température nulle sera deux fois plus faible dans UO_{2+x} que dans UO_2 . Cette remarque nous permet de déduire une série d'hypothèse pour expliquer la différence de plasticité entre UO_2 et UO_{2+x} observée expérimentalement sur des monocristaux [4] [63]. Ces résultats sont décrits dans la section 1.2.2 et peuvent se résumer comme suit : lorsque la stœchiométrie augmente à basse température, le plan de glissement principal passe de $\{100\}$ à $\{111\}$ car les contraintes critiques diminuent dans les plans $\{111\}$ mais restent inchangées dans les plans $\{100\}$. De plus, les dislocations vis contrôlent le glissement $\{111\}$.

En effet, expérimentalement, des dislocations à caractères différents contrôlent le glissement dans les plans $\{100\}$ et $\{111\}$. Nous avons vu que le glissement des dislocations vis dans le plan $\{100\}$ était facilité dans UO_{2+x} . Si ce résultat était également valable selon les autres plans de glissement, et si le glissement des dislocations coins ne dépendait pas de la stœchiométrie (ce que nous ne pouvons pas savoir d'après notre étude, car nous n'avons pas étudié le glissement de dislocations sur-stœchiométriques autres que la vis dans un plan $\{100\}$), alors la contrainte critique de glissement diminuerait uniquement lorsque les dislocations vis contrôlent le glissement dans un plan donné. Ainsi, cette CRSS diminuerait bien dans les plans $\{111\}$ mais pas dans les plans $\{100\}$. Le plan $\{111\}$ pourrait donc devenir le plan de glissement principal dans UO_{2+x} .

Vérifier ces hypothèses nécessiterait cependant d'étudier de façon exhaustive la stabilité et le glissement des différentes dislocations en fonction de leur sur-stœchiométrie, ainsi que l'interaction entre dislocations et différents agrégats d'oxygène pouvant se former dans UO_{2+x} pour des x élevés. Cette étude est très complexe car elle ajoute un degré de liberté supplémentaire au problème que nous traitons. Nous n'avons donc pas suivi cette direction et poursuivons la caractérisation du système de glissement principal de l'oxyde stœchiométrique dans la section 5.2 et dans le chapitre 6.

Résumé

Nous avons effectué des essais de déformation à température nulle de cellules contenant une seule dislocation et deux surfaces libres afin de modéliser le glissement de dislocations droites à contrainte critique. Ces calculs ont été menés sur les dislocations coin et vis dans les trois plans de glissement $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ considérés. La déformation est appliquée pas à pas par incréments de 0,1% pour déterminer la contrainte critique résolue dans le plan de glissement de chaque dislocation. Les contraintes critiques sont plus faibles pour les dislocations coin et vis dans un plan $\{100\}$ que dans les autres plans de glissement. Les dislocations coin glissent à une contrainte plus élevée que les dislocations vis dans ce plan. Dans les plans $\{110\}$ et $\{111\}$, les dislocations coin ne glissent pas et une transformation de phase vers le rutil ou la scrutyinite se produit à forte contrainte. Les vis glissent dans des plans $\{110\}$ à des contraintes élevées par un mécanisme d'ancrage-désancrage. Lorsque la contrainte est résolue dans un plan $\{111\}$, la dislocation vis se déplace par glissement dévié dans un plan $\{100\}$. Ainsi nos résultats montrent que le plan de glissement principal est $\{100\}$ et que les dislocations coin limitent le glissement dans ce plan. Ces conclusions sont en accord avec les observations expérimentales du mouvement de dislocations à basse température dans des monocristaux. Les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ glissent à 3,9 GPa. Cette contrainte est la contrainte de Peierls du système de glissement principal. Les contraintes critiques expérimentales beaucoup plus faibles (20~60 MPa) suggèrent que les dislocations glissent à température finie par formation et extension de paires de décrochements. La dislocation vis glisse dans le plan $\{100\}$ par un mécanisme particulier. Elle émet des lacunes d'oxygènes à 2,9 GPa puis la dislocation enrichie en oxygène glisse à la contrainte de 1,4 GPa. La dislocation vis stœchiométrique est la plus stable dans UO_2 , mais le cœur enrichi en oxygène est plus stable dans UO_{2+x} . Les dislocations vis glissent alors à des contraintes plus faibles dans UO_{2+x} que dans l'oxyde stœchiométrique.

Summary

We performed deformation tests at zero temperature of cells containing each one a single dislocation and two free surfaces in order to model the glide of straight dislocations at critical stress. These calculations have been run on edge and screw dislocations in the three glide planes considered ($\{100\}$, $\{110\}$ and $\{111\}$). The strain is applied step by step with a 0.1% increment in order to get the critical resolved shear stress for each dislocation. The critical stresses we found are lower for edge and screw dislocations in $\{100\}$ planes than in the two other planes. In this plane, the stress for the edge dislocation is higher than for the screw one. In $\{110\}$ and $\{111\}$ planes, edge dislocations do not glide and a phase transition from fluorite to rutil or scrutyinite occurs at high stresses. Screw dislocations glide in $\{110\}$ planes at an elevated stress by a locking-unlocking mechanism. When a resolved stress is applied in a $\{111\}$ plane, screw dislocations move in a $\{100\}$ plane by a cross-slip mechanism. So our results show that $\{100\}$ is the main glide plane and that edge dislocations control the glide in this plane. These conclusions are in agreement with experimental observations of dislocation motion in UO_2 single crystals at low temperature. Edge dislocations glide at 3.9 GPa. This is therefore the Peierls stress of the main glide plane. The much lower experimental critical stresses (20-60 MPa) suggest that dislocations move at finite temperature through a kink pair nucleation and growth mechanism. The screw dislocation moves in the $\{100\}$ plane with a particular mechanism. It emits oxygen vacancies at 2.9 GPa and the resulting oxygen-rich dislocation then glides at 1.4 GPa. The stoichiometric screw dislocation is the most stable in UO_2 , but the oxygen-rich configuration is more stable in UO_{2+x} . Screw dislocations therefore glide at lower stresses in UO_{2+x} than in stoichiometric UO_2 .

5.2 Tentative de détermination du potentiel de Peierls à contrainte nulle

Nous tentons dans cette partie de modéliser le potentiel de Peierls à contrainte nulle, qui est associé au glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ car nous avons montré dans la section précédente que cette dislocation limitait le glissement dans le plan de glissement principal $\{100\}$. Nous commençons par montrer la complexité des études préalables à mener et les résultats attendus. Ensuite nous décrivons les différents mécanismes de glissement possibles pour cette dislocation en fonction des déplacements d'oxygène au cœur et de la modification de symétrie de la dislocation au cours du glissement. Nous modélisons ensuite les différents chemins de glissement par la méthode NEB. Nous obtenons alors le potentiel de Peierls en calculant la position de la dislocation le long du chemin de plus basse énergie. Nous verrons néanmoins que le potentiel à une forme très particulière et que la contrainte critique déduite à partir de celui-ci n'est pas comparable à la contrainte critique de glissement de 3,9 GPa obtenue dans la section précédente. Les résultats de cette section ne seront alors pas pris en compte dans le chapitre 6 pour modéliser le mouvement des dislocations sous contrainte et en température par germination et croissance de paires de décrochements.

5.2.1 Modélisation du glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à contrainte nulle

Il est possible de modéliser le glissement de la dislocation à contrainte nulle pour en déduire la contrainte de Peierls à partir de laquelle la dislocation peut glisser à température nulle. Nous avons vu dans la section 1.2.1 que le glissement de la dislocation à contrainte nulle peut être modélisé grâce au potentiel de Peierls $V_P(x)$, décrivant la variation d'énergie de ligne d'une dislocation droite au cours de son glissement en fonction de sa position x . Le potentiel de Peierls adopte généralement une forme sinusoïdale. Celui-ci est représenté sur la figure 5.7.a. Il peut également prendre la forme d'une fonction à double bosse [56; 176]. Le minimum local du potentiel permet alors de décrire une configuration intermédiaire métastable de la dislocation. Si l'on applique une contrainte de cisaillement τ , l'énergie linéique correspondant au travail de cette force dépendra de la position de la dislocation. L'évolution de l'énergie s'écrira alors :

$$E(x) = V_P(x) - \tau bx \quad (5.5)$$

où b est égal à la norme du vecteur de Burgers de la dislocation. Si τb est supérieur au maximum de la dérivée du potentiel de Peierls par rapport à la position de la dislocation, l'énergie de la dislocation sera alors une fonction décroissante de sa position. La dislocation pourra alors glisser. La contrainte de Peierls, notée τ_P , à partir de laquelle la dislocation peut glisser correspond donc au maximum de la dérivée du potentiel par rapport à la position de la dislocation. Cette énergie est représentée à la contrainte de Peierls sur la figure 5.7.b. Si une contrainte est appliquée en sens opposée, son travail sera alors une fonction linéaire croissante de la position de la dislocation, et la contrainte de Peierls sera alors proportionnelle au minimum de la dérivée du potentiel. Si le

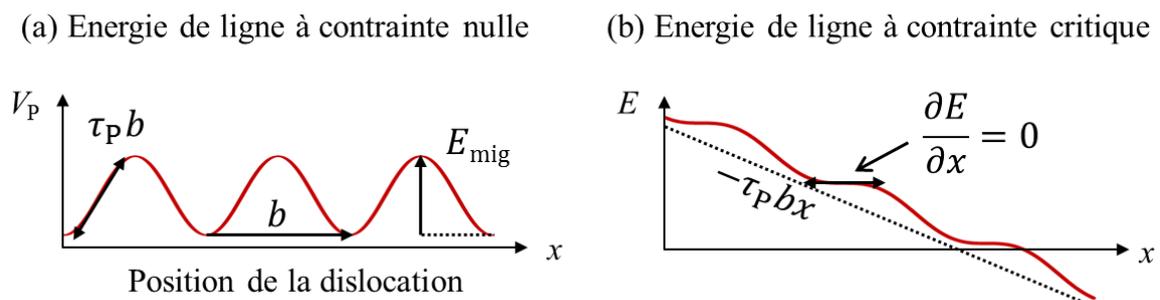


FIGURE 5.7 – Potentiel de Peierls d'une dislocation droite à contrainte nulle (sous-figure a) et à la contrainte critique de glissement (sous figure b). La ligne en pointillée correspond au travail de la force appliquée.

potentiel de Peierls est symétrique ($V_P(x) = V_P(1 - x)$), alors la contrainte de Peierls sera la même quel que soit le sens de la contrainte appliquée.

Le modèle décrit ici est bien entendu continu alors que nous voulons décrire le mouvement de dislocations à l'échelle atomique. La méthode que nous souhaitons utiliser pour déterminer ce potentiel est celle de la NEB (*Nudged Elastic Band*) qui permet de calculer un chemin de minimum d'énergie entre des configurations atomiques initiale et finale données. Ces configurations correspondent à deux positions de la dislocation dans deux vallées de Peierls successives.

L'utilisation de cette méthode est néanmoins délicate dans ce cas. Premièrement, elle ne décrit pas par quel mécanisme la structure atomique au cœur de la dislocation se déplace. Nous étudierons dans la section 5.2.2 les différents mécanismes de glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ en fonction des déplacements d'oxygène au cœur de la dislocation.

Ensuite, il faut également décrire comment est modifiée la symétrie de la dislocation au cours du glissement. Entre deux positions successives de la dislocation, la structure de cœur peut être identique, mais peut également être modifiée par des opérations de symétrie, telles que des translations le long de la ligne et des symétries miroirs suivant des plans orthogonaux à la direction de la ligne ou à la direction du vecteur de Burgers. Si la structure de la dislocation est de haute symétrie, elle est invariante par les opérations citées précédemment. Or nous avons vu dans la section 4.2.2 que la configuration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ était de basse symétrie. Nous analyserons alors ces changements de symétrie au cours du glissement dans la section 5.2.3.

Enfin, le chemin d'énergie minimal doit être décrit en fonction de la position de la dislocation. Cette dernière n'est pas une donnée directement extraite des configurations atomiques, mais peut être calculée à partir de la fonction de désaccord, décrivant des différences de déplacements atomiques par rapport au cristal parfait. Nous verrons comment calculer cette fonction de désaccord dans la section 5.2.4. Enfin, nous modélisons les différents chemins de glissement (36 chemins considérés) dans la section 5.2.5 et caractériserons le chemin d'énergie minimale dans la section 5.2.6.

5.2.2 Déplacement d'oxygène au cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$

Nous déterminons dans cette partie les déplacements d'atomes au cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ au cours du glissement. Autrement dit, nous décrivons les différentes correspondances d'atomes envisageables entre les positions initiale et finale de la dislocation. Nous avons déterminé dans la section 4.2.2 sa structure de cœur, représentée sur la figure 4.10. Nous avons vu que celle-ci était de périodicité double dans la direction de la ligne par rapport au cristal parfait.

Nous pouvons noter le caractère lacunaire au cœur de la dislocation. Cette structure lacunaire est représentée sur la figure 5.8 dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne à gauche et dans le plan de glissement à droite, pour une couche d'atomes d'uranium et une couche d'atomes d'oxygène consécutives possédant les distances interatomiques les plus élevées et présentant donc un caractère lacunaire. Nous représentons la rangée de lacunes d'uranium et d'oxygène différenciant ces deux plans d'atomes du cristal parfait par des carrés sur la figure 5.8.

Lorsque l'on fait glisser cette dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$, les déplacements atomiques les plus importants au cœur se produiront dans ces plans. Déplacer la dislocation d'une vallée de Peierls reviendra alors dans ces plans à déplacer cette rangée de lacunes sur une distance égale à la norme du vecteur de Burgers. Nous nommons ces plans, dans lesquels se déplacent ces rangées de lacunes "plans lacunaires". On parlera alors dans la suite de ce chapitre, et aussi dans le chapitre 6 du plan lacunaire d'uranium et du plan lacunaire d'oxygène.

Considérons le cas où la dislocation est déplacée d'une vallée de Peierls vers la droite. Le vecteur de glissement de la dislocation correspond alors à son vecteur de Burgers \mathbf{b} , égal à $1/2[110]$. Pour le plan lacunaire d'uranium, le mécanisme de glissement le plus simple et correspondant au plus court chemin consiste à déplacer une rangée d'atomes d'uranium dans la direction opposée au glissement, soit $-1/2[110]$. Ce déplacement est indiqué par des flèches sur la figure 5.8.

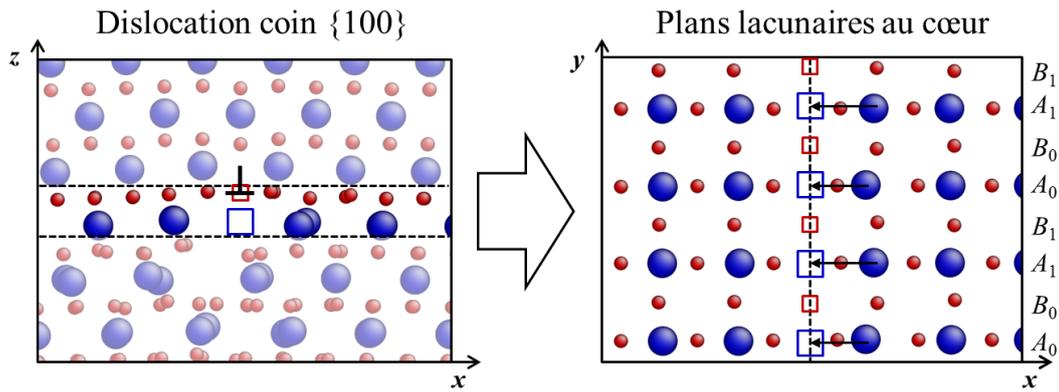


FIGURE 5.8 – Plans lacunaires d’uranium et d’oxygène au cœur de la dislocation cain $\{100\}$ représentés dans un plan perpendiculaire au vecteur de Burgers (à gauche) et dans le plan de glissement (à droite). Les plans lacunaires sont ceux entre les traits en pointillés à gauche. Les lacunes d’uranium (resp. d’oxygène) sont représentées par des carrés bleus (resp. rouges). Les flèches indiquent les déplacements d’atomes d’uranium à réaliser pour faire glisser la dislocation d’une vallée de Peierls vers la droite. La séquence de plans atomiques $\dots A_0 B_0 A_1 B_1 \dots$ dans la direction de la ligne est représentée à droite.

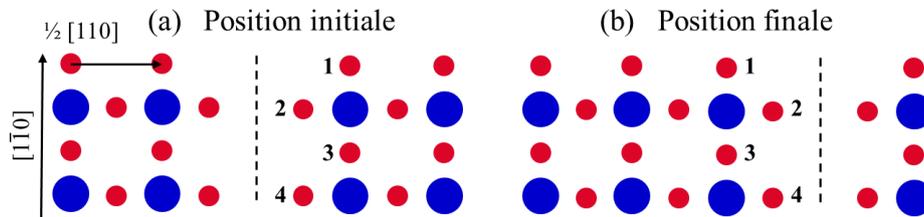


FIGURE 5.9 – Atomes d’oxygène les plus mobiles lors d’un glissement de la dislocation d’une vallée de Peierls vers la droite avant (sous-figure a) et après (sous-figure b) le glissement. Ces atomes sont numérotés 1 à 4 sur les configurations initiale et finale. La ligne de dislocation est représentée en pointillés. Le vecteur de déplacement $\frac{1}{2}[110]$ et de périodicité le long de la ligne $[1\bar{1}0]$ sont indiqués sur la figure.

Nous cherchons alors à déterminer les différents chemins de déplacement dans le plan lacunaire d’oxygène pour une longueur de ligne égale à deux vecteurs de périodicité du cristal parfait. Nous procédons à ce choix, multipliant les chemins par rapport au cas où l’on ne considère qu’une seule unité périodique car la dislocation a une périodicité doublée. La problématique consiste alors à déplacer deux lacunes d’oxygène vers la droite pour faire glisser la dislocation dans cette direction.

Les atomes d’oxygène pouvant être impliqués dans ce glissement sont alors les 4 atomes situés juste à droite de ces lacunes. Sur la configuration finale de ce plan lacunaire, les 4 atomes d’oxygène qui ont pu être impliqués dans le mouvement sont alors à gauche des deux lacunes. Ces atomes sont représentés sur la figure 5.9 avant et après le glissement de la dislocation. Les différents chemins de glissement sont alors toutes les correspondances possibles entre ces 4 atomes dans leurs positions initiales et finales. L’ensemble de ces chemins correspond alors aux $4! = 24$ permutations d’un groupe à 4 éléments. Nous notons alors ces chemins $(ijkl)$. L’atome d’oxygène 1 de la configuration initiale est déplacé vers l’atome i de la configuration finale. De même, l’atome 2 de la configuration initiale est déplacé vers l’atome j de la configuration finale *etc...* Nous éliminons certaines de ces permutations car les chemins correspondants impliquent alors des déplacements d’atomes importants dans la direction de la ligne de dislocation. Ces permutations sont $(3jkl)$ et $(ij1l)$ impliquant les déplacements $1 \rightarrow 3$ ou $3 \rightarrow 1$, de vecteurs $-[100]$ ou $-[010]$ ainsi que $(i4kl)$ et $(ijk2)$ impliquant les déplacements $2 \rightarrow 4$ ou $4 \rightarrow 2$ de vecteurs $\pm[1\bar{1}0]$ qui se font dans la direction de la ligne. Après cette restriction, il reste 9 chemins de déplacements à considérer.

Ces 9 chemins, notés P1 à P9 sont regroupés en 4 familles. Tous les chemins d’une même fa-

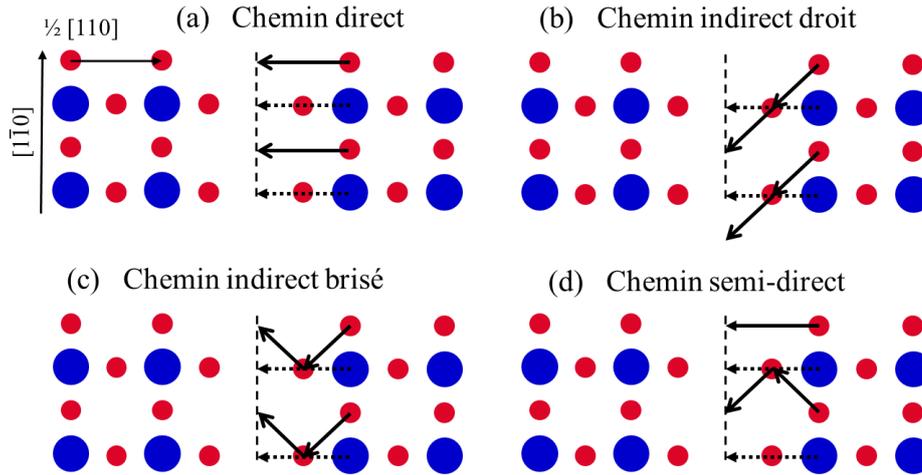


FIGURE 5.10 – Familles de chemins de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$, représentées en fonction des déplacements des atomes d’oxygène du plan lacunaire (flèches en traits pleins) lorsque ces atomes occupent leur positions idéales. Le plan lacunaire d’uranium est aussi représenté et les migrations dans ce plan sont indiquées par des flèches en pointillés. Tous les chemins de migration sont décrits dans le tableau 5.2. Les vecteurs de déplacement $1/2[110]$ et de périodicité le long de la ligne $[1\bar{1}0]$ sont indiqués sur la figure.

TABLEAU 5.2 – Chemins de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ décrits en fonction des déplacements des atomes du plan lacunaire d’oxygène. Les permutations donnent la correspondance entre les atomes 1 à 4 représentés sur la figure 5.9. Les familles de chaque chemin sont représentées sur la figure 5.10.

Chemin	Permutation	Famille
P1	$(1234) \rightarrow (1234)$	direct
P2	$(1234) \rightarrow (2314)$	indirect droit
P3	$(1234) \rightarrow (4123)$	indirect droit
P4	$(1234) \rightarrow (2143)$	indirect brisé
P5	$(1234) \rightarrow (4321)$	indirect brisé
P6	$(1234) \rightarrow (1243)$	semi-direct
P7	$(1234) \rightarrow (1324)$	semi-direct
P8	$(1234) \rightarrow (2134)$	semi-direct
P9	$(1234) \rightarrow (4213)$	semi-direct

mille sont équivalents dans le plan lacunaire d’oxygène lorsque les atomes de ce plan occupent les positions du cristal parfait. Ces chemins sont décrits dans le tableau 5.2 et un chemin de chaque famille est représenté sur la figure 5.10. Seul le chemin P1 correspond à une migration appelée directe, représentée sur la figure 5.10.a. Les atomes 1 et 3 se déplacent d’un vecteur $-1/2[110]$ opposé au glissement. Les deux autres atomes restent immobiles. Les chemins de la famille "indirecte droite" représentée sur la figure 5.10.b déplacent les 4 atomes d’oxygène avec un même vecteur, soit $-1/2[100]$, soit $-1/2[010]$. Ce sont les chemins que nous avons noté P2 et P3 dans le tableau 5.2. Les deux chemins de la famille "indirecte brisée" représentée sur la figure 5.10.c déplacent les atomes d’oxygène 1 et 3 d’un vecteur $-1/2[100]$ et les atomes 2 et 4 $-1/2[010]$ ou inversement. Ce sont les chemins notés P4 et P5 dans le tableau 5.2. Les quatre derniers chemins, notés P6 à P9 dans le tableau 5.2 déplacent les quatre atomes d’oxygène du plan lacunaire selon différents vecteurs. Pour chacun de ces chemins, l’un des atomes 2 ou 4 est immobile et l’un des

atomes 1 ou 3 est déplacé de $-1/2[110]$. Les deux autres atomes sont alors déplacés des vecteurs $-1/2[100]$ ou $-1/2[010]$. Cette famille de chemin est appelée "semi-directe" car elle correspond, sur une demi-longueur de ligne au chemin direct et sur l'autre au chemin indirect brisé. Cette famille de chemin est représentée sur la figure 5.10.d.

On remarque que les trois premiers ensembles de chemins (direct, indirect droit et indirect brisé) auraient pu, contrairement à l'ensemble semi-direct être obtenus en supposant que la longueur de ligne soit deux fois plus faible, c'est-à-dire si nous avons considéré que le chemin de migration ait la même périodicité que le cristal parfait dans la direction de la ligne.

5.2.3 Changement de symétrie de la dislocation au cours du glissement

Après avoir étudié les différents déplacements d'atomes d'oxygène pouvant être réalisés sur deux longueurs de périodicité dans la direction de la ligne, nous revenons sur les changements de symétrie du cœur pouvant se produire entre deux positions successives de la dislocation. Nous classons ces modifications en deux catégories : celles modifiant la symétrie du cœur par rapport à la direction de glissement et celles modifiant la séquence d'empilement des plans atomiques au cœur dans la direction de la ligne. Nous décrivons ce second type de transformation dans un premier temps.

Dans la direction de la ligne, l'empilement des plans dans le cristal parfait suit la séquence $\dots ABAB\dots$ où A et B sont des plans stœchiométriques différents. Au cœur de la dislocation, puisque la périodicité est doublée, l'empilement des plans peut alors être décrit par la séquence $\dots A_0B_0A_1B_1\dots$. Cette séquence est représentée à droite sur la figure 5.8. Lorsque la dislocation glisse d'une vallée de Peierls à la suivante, sa séquence d'empilement peut toujours être $\dots A_0B_0A_1B_1\dots$ ou peut être translatée d'un vecteur $1/2[1\bar{1}0]$ dans la direction de la ligne. La séquence résultante sera alors $\dots A_1B_1A_0B_0\dots$. Cette modification de séquence est représentée sur la figure 5.11. Il est également possible de construire deux autres empilements $\dots A_1B_0A_0B_1\dots$ et $\dots A_0B_1A_1B_0\dots$. Toutes ces transformations peuvent être obtenues par la combinaison d'opérations de translation d'un vecteur unitaire suivant la direction de la ligne y et d'une symétrie miroir $y \rightarrow -y$. Il en résulte 4 configurations finales différentes de la dislocation après le glissement. Ceci porte le nombre de chemins de migration possibles de la dislocation à $9 \times 4 = 36$ chemins.

Nous étudions dans un second temps les modifications de la dislocation résultant d'une opé-

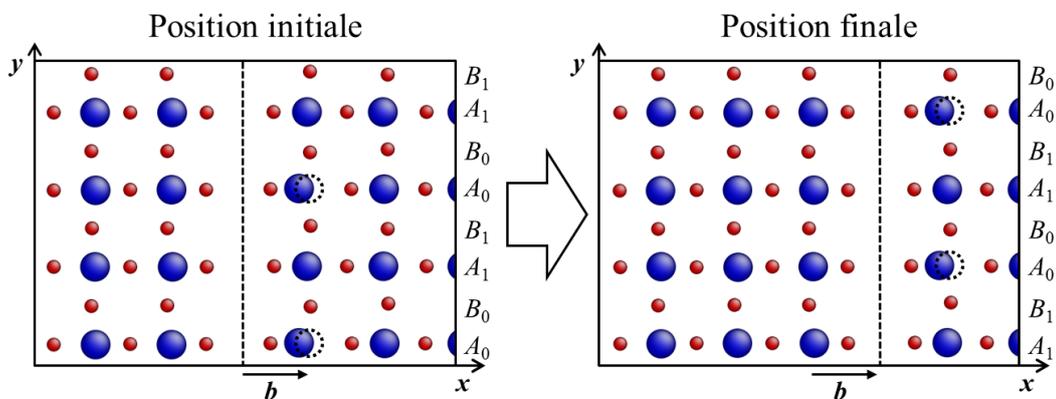


FIGURE 5.11 – Transformation de la séquence d'empilement de plans perpendiculaires à la direction de la ligne au cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ au cours du glissement. Ces modifications de séquence sont représentées dans les plans lacunaires. La séquence est $\dots A_0B_0A_1B_1\dots$ à la position initiale de la dislocation (représentée à gauche). La séquence est $\dots A_1B_1A_0B_0\dots$ à position finale de la dislocation (représentée à droite). Les déplacements les plus importants d'atomes uranium par rapport aux positions du cristal parfait sont indiqués par des cercles en pointillés (ces déplacements se produisent dans les plans A_0).

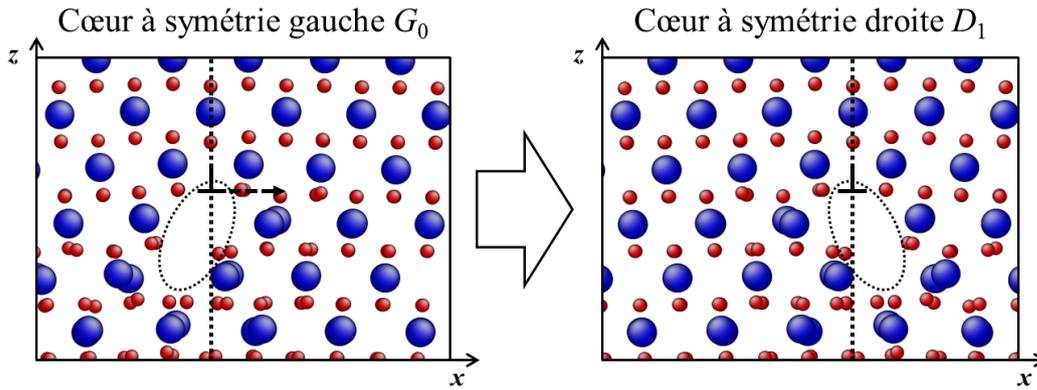


FIGURE 5.12 – Changement de la symétrie "gauche" vers la symétrie "droite" ($G_0 \rightarrow D_1$) lors du glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$. Le sens de glissement est indiqué par une flèche, la zone lacunaire au cœur est entourée et le plan de la symétrie est représenté par le trait vertical en pointillés.

ration de symétrie miroir $x \rightarrow -x$. La dislocation peut adopter une configuration gauche ou droite car sa structure n'est pas invariante par cette symétrie. Par convention, nous appelons configuration gauche le cœur représenté à gauche sur la figure 5.12 et le notons G (son symétrique est noté D). Ces deux configurations G et D sont équivalentes par la symétrie miroir. Il est alors possible de construire des chemins de glissement $G_0 \rightarrow G_1$, $D_0 \rightarrow D_1$, $D_0 \rightarrow G_1$ et $G_0 \rightarrow D_1$. Cette dernière transformation est représentée sur la figure 5.12. Les indices 0 et 1 renseignent simplement sur la position de la dislocation (initiale ou finale). Les chemins $G_0 \rightarrow D_1$ et $D_0 \rightarrow G_1$ sont équivalents, car l'un est l'image de l'autre par la symétrie $x \rightarrow -x$ que nous étudions. Il y a alors 3 chemins différents à considérer pour prendre en compte cette asymétrie de cœur. Nous aboutissons finalement à $36 \times 3 = 108$ chemins de migration non-équivalents pour une dislocation droite! Nous pouvons cependant réduire ce nombre de chemins en effectuant une hypothèse. Nous supposons que les trois chemins non équivalents $G_0 \rightarrow G_1$, $D_0 \rightarrow D_1$ et $D_0 \rightarrow G_1$ passent par une configuration identique et symétrique au maximum d'énergie, notée U (pour *unstable*). Notre étude revient alors à considérer les demi-chemins $G_0 \rightarrow U$, $D_0 \rightarrow U$, $U \rightarrow G_1$ et $U \rightarrow D_1$. $G_0 \rightarrow U$ et $U \rightarrow D_1$ sont images l'un de l'autre par la symétrie miroir $x \rightarrow -x$. Il en est de même pour les demi-chemins $D_0 \rightarrow U$ et $U \rightarrow G_1$. Nous n'avons alors à considérer par exemple que $G_0 \rightarrow U$ et $U \rightarrow G_1$ soit le chemin total $G_0 \rightarrow G_1$ pour chacun des 36 cas que nous avons identifié précédemment. En pratique, nous ne supposons pas dans les calculs NEB de la section 5.2.5 que ces chemins de glissement passent par une configuration symétrique au maximum d'énergie. L'hypothèse est uniquement faite pour réduire le nombre de chemins de migration à étudier de 108 à 36. Pour toutes les permutations d'atomes d'oxygène considérées et les séquences d'empilement au cœur considérées, aucune configuration intermédiaire ne sera fixée lors du calcul des chemins.

Ces 36 chemins décrivent donc toutes les migrations possibles de la dislocation coin $\{100\}$ asymétrique et de périodicité double dans la direction de la ligne. Nous les avons modélisé dans la section 5.2.5.

5.2.4 Calcul de la position de la dislocation par la fonction de désaccord

Le potentiel de Peierls est la donnée de l'énergie de ligne de la dislocation au cours de son déplacement en fonction de sa position. Nous avons donc besoin de calculer la position de la dislocation le long des chemins d'énergie pour en déduire le potentiel de Peierls. Ces positions sont définies par le calcul de la fonction de désaccord.

Comme nous n'avons vu dans la section 2.2.3 et présenté sur la figure 2.3, le désaccord Δu est défini entre deux plans de part et d'autre du plan de glissement par la différence des déplacements atomiques $u(x)$ par rapport au cristal parfait. Ce désaccord est calculé en fonction de la position x dans la direction du vecteur de Burgers pour la dislocation coin. Il est nul loin de la

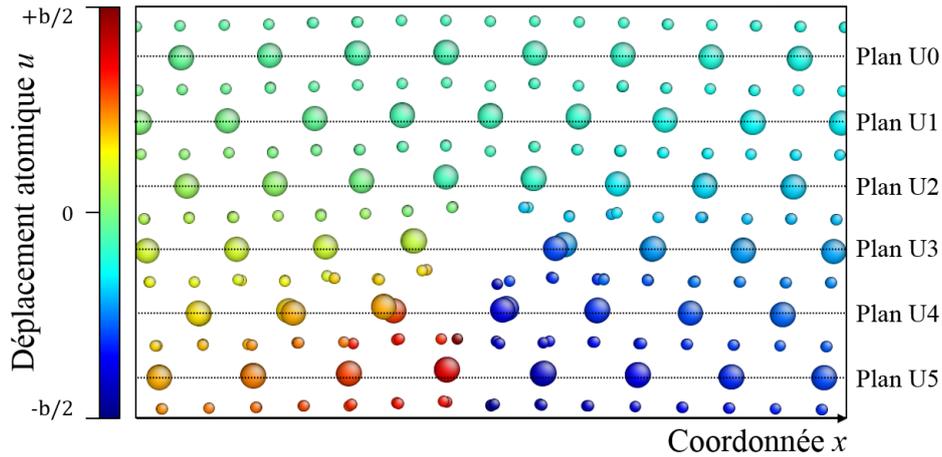


FIGURE 5.13 – Carte de déplacements atomiques par rapport au cristal parfait près d'une dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ glissant dans un plan horizontal sur la figure. Les plans d'atomes d'uranium parallèles au plan de glissement sont indexés de U1 à U5.

dislocation et est discontinu et tend vers $\pm b/2$ à proximité de celle-ci. Cette fonction est généralement tracée entre 0 et b et est ajustée par une arc-tangente lorsque le cœur de la dislocation n'est pas dissocié. La fonction donnant le déplacement atomique $u(x)$ par rapport au cristal parfait est représentée pour la dislocation coin sur la figure 5.13. Les plans atomiques d'uranium parallèles au plan de glissement sont numérotés sur la figure. On peut remarquer la discontinuité de ce déplacement dans la zone juste en dessous du cœur de la dislocation.

On peut se demander entre quels plans il est le plus pertinent de définir le désaccord. Comme nous l'avons déjà décrit dans la section 2.2.3, il est préférable de le calculer sur le sous-réseau d'atomes uranium. En effet, les déplacements des atomes d'oxygène sont plus importants à proximité du cœur et pourraient rendre difficile l'ajustement d'une fonction de désaccord. Cette fonction a été calculée au plus près du cœur, entre les plans U2 et U3, ainsi qu'entre deux plans englobant le caractère lacunaire au cœur, c'est-à-dire entre les plans U2 et U5 (voir figure 5.13). Le désaccord Δu est alors égal à $u_2(x) - u_3(x)$ ou $u_2(x) - u_5(x)$ (l'indice de la fonction de déplacement u correspond au numéro du plan d'atomes d'uranium). Nous avons mené ces calculs à la fois pour le cœur de dislocation stable (asymétrique) et le cœur métastable symétrique. Ces deux cœurs sont représentés sur la figure 4.10. Les fonctions de désaccord entre les plans U2 et U3 et entre les plans U2 et U5 sont représentées pour les deux structures de cœur sur la figure 5.14.

On peut tout d'abord remarquer que les fonctions de désaccord calculées entre les plans U2 et U3 (donnés entre 0 et b) semblent discontinues au passage de la dislocation. Cela indique que tous les déplacements de cœur ne sont pas compris entre ces deux plans. On peut effectivement remarquer sur la figure 5.13 que les déplacements au cœur de la dislocation s'étendent en dessous du plan atomique U3. Ces désaccords ne peuvent alors pas être ajustés par une fonction arc-tangente. Cette discontinuité du désaccord est cohérente avec le caractère lacunaire du cœur de dislocation déjà présenté. En effet, nous pouvons voir sur la figure 5.8 que les déplacements atomiques sont peu importants dans le plan lacunaire d'uranium, correspondant au plan U3. La discontinuité observée traduit alors la présence de la lacune. Dans la limite où tous les atomes du plan U2 et du plan lacunaire U3 occupent des positions parfaites, le désaccord sera alors simplement une marche centrée sur la position de la rangée de lacunes.

Les fonctions de désaccord calculées entre les plans d'atomes d'uranium 2 et 5 pour les deux structures de cœur ne présentent pas de telles discontinuités. Celles-ci ont alors été ajustées par la fonction arc-tangente suivante :

$$\Delta u(x) = \frac{b}{2} + \frac{b}{\pi} \arctan\left(\frac{x - x_{\text{dislo}}}{\zeta_{\text{dislo}}}\right) \quad (5.6)$$

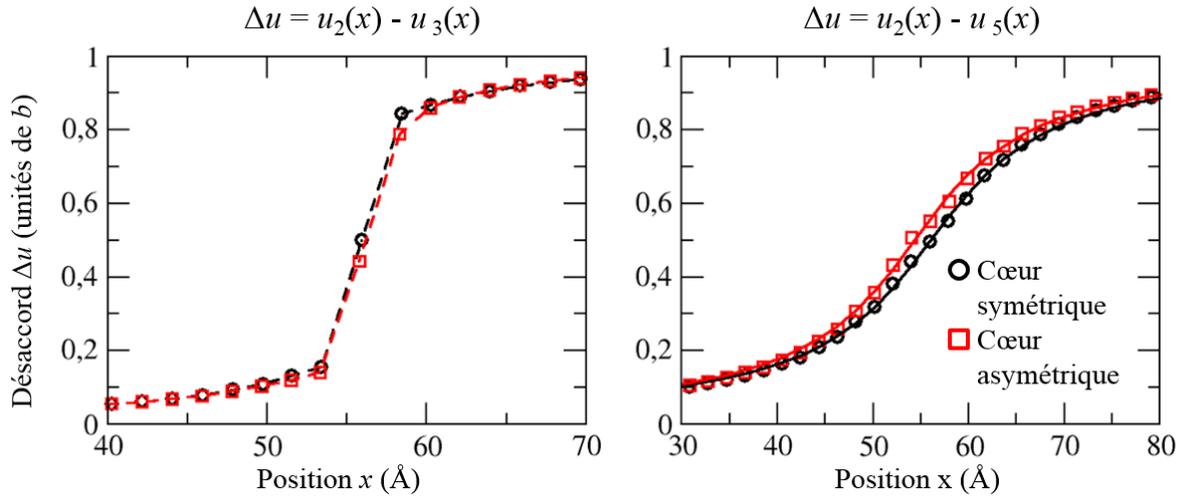


FIGURE 5.14 – Fonctions de désaccord pour la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$, calculée à gauche entre les plans d'uranium U2 et U3 et entre les plans d'uranium U2 et U5 à droite (voir figure 5.13 pour la numérotation des plans). Le désaccord calculé pour le cœur symétrique métastable est représenté par des cercles noirs et celui pour le cœur asymétrique stable correspond aux carrés rouges. Les ajustements par des arctangentes de ces désaccords sont représentés en traits pleins à droite.

Dans cette expression, la position de la dislocation x_{dislo} ainsi que la largeur du cœur ζ_{dislo} sont des paramètres ajustables. Pour ajuster correctement le désaccord loin de la dislocation, nous modifions l'expression précédente pour y inclure les images périodiques de la dislocation dans le plan de glissement. La fonction de désaccord est ajustée par la transformée de Fourier suivante :

$$\Delta u(x) = \frac{b}{2} + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \frac{b}{\pi} \arctan\left(\frac{x - x_{\text{dislo}} + k L_x}{\zeta_{\text{dislo}}}\right) \quad (5.7)$$

où L_x , la taille de la cellule de simulation dans la direction x correspond à la distance entre deux dislocations consécutives du même plan de glissement. Nous limitons l'ajustement aux termes $k \in [-5, 5]$ dans notre calcul.

On peut observer sur la partie droite de la figure 5.14 que les fonctions de désaccord sont très bien ajustées pour les deux structures de cœur de dislocation. Nous obtenons alors que les cœurs symétriques et asymétriques sont respectivement situés à $x_{\text{dislo}} = 56,0 \text{ \AA}$ et $x_{\text{dislo}} = 54,3 \text{ \AA}$. La position du cœur symétrique est égale à $0,1 \text{ \AA}$ près à la coordonnée x des atomes du plan de symétrie. Cette remarque nous permet de valider la position calculée de la dislocation. Si l'on note x_{sym} la position du cœur symétrique, le cœur asymétrique est alors situé en $x_{\text{sym}} - \delta x$ avec $\delta x = 1,7 \text{ \AA}$. Ces deux cœurs ont une largeur ζ_{dislo} environ égale à 9 \AA . Cette largeur n'est pas caractéristique de l'extension réelle des cœurs car le désaccord n'est pas calculé entre deux plans consécutifs et inclut donc un élargissement dû à la déformation élastique. On peut estimer, d'après les désaccords calculés entre les plans 2 et 3 que les cœurs ont plutôt une largeur environ égale à $3 \text{ à } 4 \text{ \AA}$. Nous choisissons alors de définir le désaccord comme la différence de déplacement entre les plans d'uranium 2 et 5. Il s'agit du désaccord utilisé dans la suite de ce chapitre et dans le suivant.

5.2.5 Modélisation des différents chemins de glissement

Les 36 chemins possibles associés au glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ entre deux vallées de Peierls consécutives ont été modélisés par la méthode NEB (*Nudge Elastic Band*). Nous avons pour cela considéré, comme dans le chapitre 4.2, des cellules contenant deux dislocations formant un réseau quadripolaire représenté sur la figure 4.9. Les cellules ont la même forme et sont donc décrites par les mêmes vecteurs de périodicité que ceux donnés dans la section 4.2.1 pour la dislocation coin $\{100\}$. Nous les choisissons de dimension $58 \times 2 \times 41$ vecteurs unitaires. La

dislocation en position $(3/4, 3/4)$ selon les directions x et z n'est pas déplacée entre les configurations initiale et finale. La dislocation en position $(1/4, 1/4)$ est décalée d'un vecteur de périodicité vers la droite. Les deux dislocations de la cellule au départ et à la fin du glissement sont de symétrie gauche. Ces deux configurations ont été construites avec le logiciel BABEL [154].

Comme nous l'avons décrit dans la section 2.2.3, BABEL modifie légèrement les vecteurs de périodicité des super-cellules pour annuler les contraintes élastiques résiduelles. Entre les configurations initiales et finales, ces modifications des vecteurs de boîte ne sont pas identiques mais sont similaires (puisque les positions des dislocations sont très proches). Nous modifions alors les formes de boîtes pour qu'elles soient identiques pour ces deux configurations et correspondent à la moyenne des déformations de boîtes introduites par BABEL dans les deux super-cellules. Les deux configurations sont alors relaxées avec LAMMPS et nous vérifions d'une part que les contraintes totales résiduelles sont négligeables dans les deux cellules et d'autre part que les dislocations adoptent leurs configurations les plus stables. Les énergies totales des deux boîtes sont légèrement différentes puisque les deux dislocations du dipôle ne sont pas exactement à la même distance. La différence d'énergie totale entre ces deux configurations est cependant négligeable, de l'ordre de 0,001 eV. Il n'est donc pas nécessaire de corriger la variation d'interaction élastique.

Les séquences d'empilement possibles pour la dislocation finale sont construites en découpant la super-cellule en 4 tranches pour isoler les plans atomiques A_0 , B_0 , A_1 et B_1 . Ces plans sont réarrangés pour former les quatre séquences envisagées présentées dans la section précédente. Le découpage n'a été effectué que sur la partie basse de la cellule ($z < 1/2$) pour que la séquence d'empilement de la dislocation immobile du dipôle ne soit pas modifiée. Nous vérifions alors avec LAMMPS que les quatre configurations finales ainsi définies sont identiques d'un point de vue énergétique.

Les 9 permutations d'indice des atomes 1 à 4 du plan lacunaire d'oxygène (voir les figures 5.8 et 5.9 de la section précédente) entre la configuration initiale et les 4 configurations finales sont alors construites.

Les chemins d'énergie sont interpolés linéairement sur 24 images et sont calculés avec l'algorithme de minimisation FIRE avec un seuil de force atomique maximale de 10^{-3} eV/Å. Les barrières d'énergie des 36 chemins de migration sont présentées dans le tableau 5.3. Elles sont données en eV/2*b*. *b*, la norme du vecteur de Burgers est égal à la norme du vecteur de la maille unitaire dans la direction *y* (2*b* vaut alors la longueur de ligne modélisée).

On peut tout d'abord remarquer que les barrières de migration dépendent principalement du mécanisme impliqué. Ainsi, les barrières les plus élevées sont obtenues pour le mécanisme direct présenté sur la figure 5.10.a et correspondent aux quatre chemins P1 avec une énergie environ égale à 2,9 eV. Les différents chemins P4 et P5 correspondant au mécanisme indirect brisé montré en figure 5.10.c ont également une énergie élevée, de l'ordre de 2,7 eV. Les chemins P2 et P3 (mécanisme indirect droit en figure 5.10.b) et P6 à P9 (mécanisme semi-direct, figure 5.10.d) ont des barrières de migration plus faible respectivement égales à environ 1,6 eV et 1,5 eV pour ces deux mécanismes. Outre le mécanisme de migration, le second élément influençant le plus les énergies calculées est la variation de séquence d'empilement au cœur. Par exemple pour les chemins indirects droits P2 et P3, la barrière est environ égale à 1,7 eV lorsque la séquence finale est $\dots A_1 B_0 A_0 B_1 \dots$ ou $A_1 B_1 A_0 B_0$ alors qu'elle vaut environ 1,5 eV pour les deux autres séquences finales possibles au cœur de la dislocation. Enfin, les chemins donnés par les différentes permutations appartenant à la même famille pour la même modification de séquence d'empilement donnent des barrières d'énergie identiques à 0,1 eV près sauf pour la famille semi-directe (chemins P6 à P9) et les séquences finales $\dots A_0 B_1 A_1 B_0 \dots$ et $A_1 B_1 A_0 B_0$, pour lesquelles des barrières d'énergie plus faibles et dont nous discutons dans le paragraphe suivant sont observées.

Les énergies les plus faibles obtenues correspondent à des chemins appartenant au mécanisme semi-direct. 3 chemins ont une barrière de migration inférieure à 1,4 eV. Ces barrières sont indiquées en gras dans le tableau 5.3. On peut donc noter que ce sont des chemins qui ne peuvent être décrits par une périodicité simple le long de la ligne qui ont les énergies les plus faibles. Ceci

TABLEAU 5.3 – Barrières de migration (en $eV/2b$) associées au glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ sur une distance d'une vallée de Peierls pour les chemins P1 à P9 décrits dans le tableau 5.2 et les 4 séquences d'empilement finales possibles au cœur de la dislocation pour une séquence initiale $\dots A_0 B_0 A_1 B_1 \dots$. Les trois chemins de plus faible barrière d'énergie sont indiqués en gras.

Chemin	Séquence d'empilement de la dislocation en position finale			
	$A_0 B_0 A_1 B_1$	$A_1 B_0 A_0 B_1$	$A_0 B_1 A_1 B_0$	$A_1 B_1 A_0 B_0$
P1	2,911	2,917	2,954	2,928
P2	1,465	1,682	1,462	1,686
P3	1,498	1,680	1,502	1,727
P4	2,801	2,685	2,745	2,778
P5	2,776	2,719	2,813	2,740
P6	1,494	1,478	1,509	1,384
P7	1,449	1,501	1,376	1,497
P8	1,433	1,489	1,368	1,532
P9	1,499	1,459	1,539	1,421

nous montre que, aussi bien pour la structure de cœur que pour le mécanisme de migration, prendre en compte la double périodicité le long de la ligne est crucial pour l'étude des dislocations dans UO_2 avec le potentiel que nous utilisons.

5.2.6 Caractérisation du potentiel de Peierls

La position de la dislocation au cours de sa migration a été calculée pour les 36 chemins d'énergie considérés dans la section précédente. Nous vérifions pour chaque image de chaque chemin que l'ajustement du désaccord par l'équation 5.7 est correct pour tous les calculs réalisés. Nous observons alors que la forme du chemin d'énergie en fonction de la position de la dislocation est très différente suivant les chemins. Cette forme dépend principalement de la famille de mécanismes (ces familles sont représentées sur la figure 5.10). Lorsque le chemin est direct, on observe une forte variation d'énergie (un pic) au maximum en fonction de la position de la dislocation. Lorsque le chemin est indirect brisé, la dislocation passe par son maximum énergétique en se déplaçant en sens opposé à sa direction de glissement (la barrière d'énergie dessine alors une boucle). Pour les chemins appartenant aux mécanismes indirect droit et semi-direct, la variation d'énergie est faible près du maximum.

Le chemin d'énergie minimale correspond à la permutation P8 et à la séquence finale $A_0 B_1 A_1 B_0$. Il est tracé sur la figure 5.15 en fonction de la position relative de la dislocation (à gauche sur la figure) et de la coordonnée de réaction issue du calcul NEB (à droite sur la figure). Cette coordonnée de réaction est définie en fonction des déplacements atomiques totaux dans la direction de relaxation des images NEB. Le potentiel de Peierls correspond à la variation d'énergie en fonction de la position de la dislocation. Sa forme est très particulière.

Les autres chemins d'énergie ont des formes encore plus singulières. Les chemins de plus basse énergie pour chacune des familles de glissement considérées sont représentés sur la figure 5.16. Ils présentent des caractéristiques similaires au chemin d'énergie minimale (surtout ceux correspondant au mécanisme indirect droit), mais les autres montrent également une augmentation abrupte de l'énergie, voire un déplacement de la dislocation dans la direction opposée au niveau du maximum d'énergie. Ces caractéristiques singulières sont probablement dues au caractère particulier (lacunaire) du cœur de la dislocation.

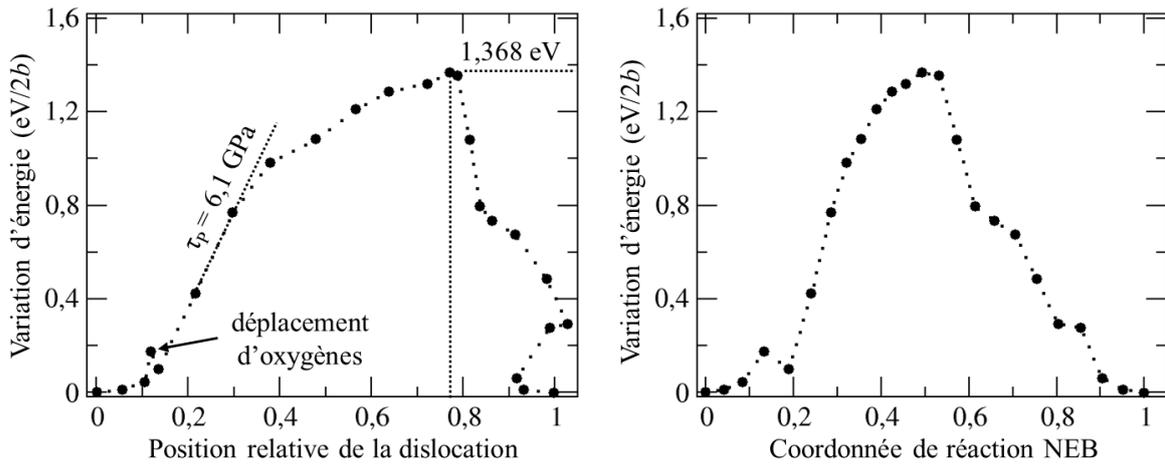


FIGURE 5.15 – Chemin d'énergie minimale de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle_{[100]}$ à contrainte nulle entre deux vallées de Peierls successives en fonction de sa position relative x (à gauche) et de la coordonnée de réaction NEB (à droite).

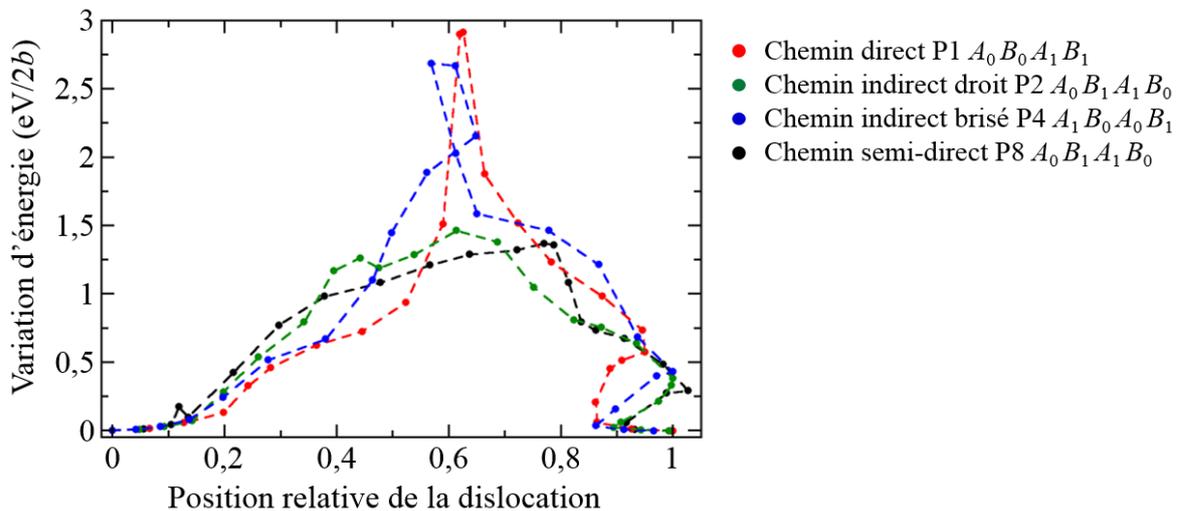


FIGURE 5.16 – Chemin d'énergie minimale de migration de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle_{[100]}$ à contrainte nulle entre deux vallées de Peierls successives en fonction de sa position relative x pour chacune des 4 familles de mécanismes de migration identifiées (voir figure 5.10).

Premièrement, comme nous l'avons déjà mentionné dans la section 5.2.5, le chemin d'énergie minimale correspond à un mécanisme de migration semi-direct, qui ne peut être décrit sur une tranche de dislocation correspondant à un seul vecteur de périodicité du cristal dans la direction de la ligne.

Ensuite, on peut noter la présence d'un maximum local d'énergie au début de la migration (indiqué par une flèche sur la figure 5.17). Ce pic est dû à l'inversion de la coordonnée x de deux atomes d'oxygènes d'une même colonne atomique. Cette barrière d'énergie est faible ($< 0.2 \text{ eV}$). Elle ne devrait donc pas être significative à température finie. Nous pouvons donc l'ignorer.

Enfin, on peut remarquer que la forme du potentiel est très asymétrique. L'énergie augmente jusqu'à ce que la position de la dislocation soit environ égale à 80% du déplacement total. Le maximum d'énergie est donc très décalé vers la droite par rapport au milieu du chemin et diffère de la coordonnée de réaction du maximum, égale à 0,5. La dislocation rejoint alors sa configuration finale en se déplaçant tantôt dans la direction du glissement, tantôt dans la direction opposée.

Nous rappelons que le chemin considéré correspond au déplacement $G_0 \rightarrow G_1$ (voir section 5.2.3). Cette asymétrie du potentiel provient directement du choix de considérer ce chemin uni-

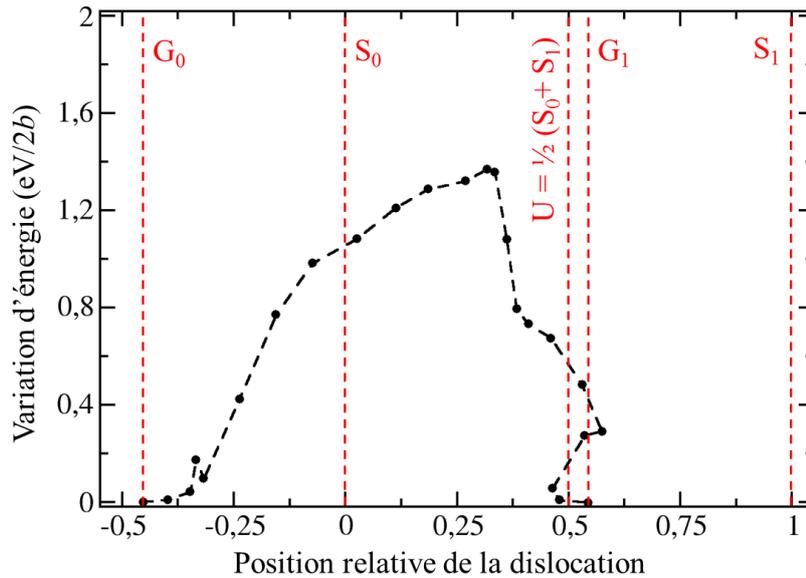


FIGURE 5.17 – Chemin d'énergie minimale de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à contrainte nulle entre deux vallées de Peierls successives en fonction de sa position relative x par rapport à la dislocation symétrique métastable S_0 .

quement. Nous avons supposé que la configuration du cœur au maximum d'énergie, notée U , était symétrique. Il est possible de calculer théoriquement la position de cette configuration U symétrique. Elle se situe à la moitié du chemin de déplacement d'une dislocation dotée d'une structure de cœur métastable symétrique. De plus, nous avons calculé dans la section précédente la position de la dislocation stable asymétrique par rapport à la dislocation symétrique métastable. Nous calculons alors la position relative de la dislocation avec pour origine en 0 la position de la dislocation symétrique notée S_0 . Celle-ci est présentée sur la figure 5.17. La position relative de la dislocation symétrique translaté d'un vecteur de Burgers (notée S_1) est alors égale à 1. Les positions de G_0 , U et G_1 sont également indiquées sur la figure. Nous pouvons alors voir que la position de la configuration instable théorique U est très proche de la position finale de la dislocation. Cette position n'est pas atteinte par le maximum d'énergie. Nous vérifions que la configuration atomique en ce point, présentée en figure 5.18, n'est pas symétrique mais presque. Ainsi, si l'hypothèse réalisée dans la section 5.2.3 sur la symétrie au point col n'est pas tout à fait correcte, elle est tout de même justifiée. Nous notons d'ailleurs que cette forte asymétrie du potentiel est observée pour tous les chemins de déplacement que nous avons modélisés.

Une fois que le maximum d'énergie a été atteint, la dérivée minimale de l'énergie par rapport à la position de la dislocation n'est pas définie puisque la dislocation se déplace alors dans la direction opposée au glissement. La contrainte de Peierls pour déplacer la dislocation dans le sens des x décroissants sera donc infinie. Autrement dit, aucune contrainte ne permet de déplacer la dislocation selon la direction $-x$. La forte asymétrie observée du potentiel de Peierls et donc l'asymétrie de la structure de cœur limite le glissement de la dislocation coin dans une seule direction. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons appliqué le cisaillement dans la direction adéquate et avons observé le glissement à la contrainte de 3,9 GPa. Nous avons choisi cette direction de cisaillement en fonction des positions occupées au cœur par les atomes du plan lacunaire d'uranium. Nous avons vérifié que la dislocation ne glissait pas en effectuant la même simulation mais en appliquant le cisaillement en sens opposé. La contrainte résultante reste proportionnelle à la déformation au-delà de 3,9 GPa.

Pour obtenir une forme de potentiel plus proche de celle tracée sur la figure 5.7 dans la section 5.2.1, il aurait alors fallu considérer un changement de symétrie du cœur $G_0 \rightarrow D_1$ lors du calcul des chemins de migration. Nous n'avons pas effectué ce calcul pour deux raisons. Premièrement,

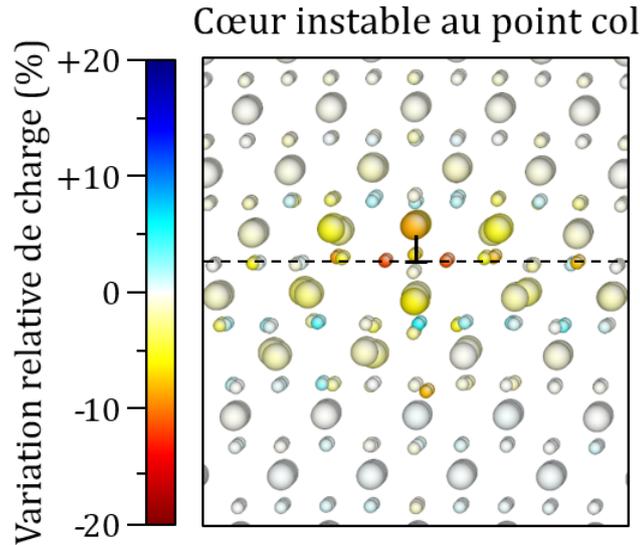


FIGURE 5.18 – Structure de cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ au maximum d'énergie lors de son glissement à contrainte nulle. La ligne en pointillés représente le plan de glissement et le symbole indique la position de la dislocation.

nous n'avons défini le désaccord qu'après avoir simulé les chemins de glissement. Nous n'avons donc pas moyen de savoir que la forme du potentiel serait aussi asymétrique pour un déplacement $G_0 \rightarrow G_1$. De plus, comme nous allons le voir par la suite, la contrainte de Peierls calculée à partir de ce potentiel de Peierls est différente de la contrainte de 3,9 GPa déterminée dans la section 5.1. Nous n'avons pas de raisons de penser que de considérer le chemin $G_0 \rightarrow D_1$ aurait modifié la contrainte de Peierls calculée.

Cette forme particulière du potentiel nous indique en outre qu'à température finie, le cœur de la dislocation devra changer de symétrie pour glisser dans les deux directions. Nous avons vu dans la section 4.2.2 que ce changement de symétrie s'opérait lors d'une simulation en dynamique moléculaire à 1000K sur 10 ps. A basse température et pour des temps caractéristiques des déformations expérimentales (de l'ordre de plusieurs minutes), le cœur devrait pouvoir changer de symétrie. Nous pensons donc que l'effet de l'asymétrie du cœur sur le glissement devrait être négligeable en pratique lors d'essais expérimentaux de déformation sur des monocristaux.

La contrainte de Peierls τ_P à appliquer pour déplacer la dislocation dans le sens $+x$ peut être définie à partir du maximum de la dérivée du potentiel de Peierls V_P par rapport à la position de la dislocation :

$$\tau_P b = \max \left(\frac{\partial V_P}{\partial x} \right) \quad (5.8)$$

où b est la norme du vecteur du Burgers. A l'inverse, pour déplacer la dislocation dans le sens opposé, la contrainte de Peierls à appliquer est définie à partir du minimum de la dérivée du potentiel de Peierls (soit le maximum après avoir appliqué la transformation $x \rightarrow -x$).

Le maximum de la dérivée du potentiel se situe entre les images 5 et 6 de la NEB. La contrainte de Peierls calculée à partir de l'équation 5.8 est alors égale à $\tau_P = 6,1$ GPa. Cette valeur est différente de celle obtenue dans la première partie de ce chapitre, égale à 3,9 GPa, correspondant à la contrainte à partir de laquelle est observé le glissement de la dislocation soumise à une déformation de cisaillement. On peut d'abord remarquer que les contraintes sont du même ordre de grandeur mais ne sont pas identiques. La contrainte est environ 50% plus élevée lorsqu'elle est calculée à contrainte nulle par modélisation du chemin de glissement. La structure de la dislocation peut expliquer cette différence. Nous avons vu dans la section 5.1.3 que la configuration atomique du cœur de la dislocation était modifiée sous contrainte. Les cœurs à contrainte nulle et à la contrainte de glissement sont représentés sur la figure 5.3. Ainsi, à la contrainte de Peierls de

3,9 GPa, le cœur est plus étendu dans le plan de glissement de la dislocation que le cœur stable à contrainte nulle.

De plus, nous avons déterminé le mécanisme à la contrainte de glissement suivant le déplacement des atomes du plan lacunaire d'oxygène. Si nous ramenons ce chemin à la structure de la dislocation à contrainte nulle, nous obtenons alors que le glissement s'effectue par la permutation P3 (mécanisme de déplacement indirect droit représenté sur la figure 5.10) et la modification de séquence $A_0B_0A_1B_1 \rightarrow A_1B_1A_0B_0$ des plans atomiques au cœur de la dislocation. Ce chemin de glissement a été caractérisé et modélisé à contrainte nulle précédemment. Sa barrière d'énergie, donnée dans le tableau 5.3 est égale à 1,727 eV. Elle est donc supérieure à la barrière du chemin d'énergie minimal, égale à 1,368 eV. De plus, ces deux chemins ne correspondent pas aux mêmes déplacements d'atomes. Le chemin obtenu par cisaillement correspond au mécanisme "indirect-droit" et le chemin d'énergie minimale au mécanisme "semi-direct" (voir figure 5.10). On note cependant que ces deux mécanismes présentent les barrières d'énergies les plus basses parmi les 4 familles de chemin considérées.

Il y a donc bien une modification du mécanisme de glissement de la dislocation en fonction de la contrainte appliquée. Déterminer le chemin d'énergie de glissement à contrainte non-nulle nécessiterait donc pour chaque contrainte appliquée d'étudier plusieurs chemins de glissement de la dislocation. Au moins tous les chemins correspondants aux mécanismes indirect droit et semi-direct (soit 24 chemins en tout) doivent être considérés car leur énergie est plus faible que celle des chemins décrits par les deux autres mécanismes.

Des travaux précédents ont été réalisés avec la méthode NEB pour déterminer la barrière d'énergie associée au glissement de cette dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$. Parfitt *et al.* [79] ont étudié les chemins de glissement de cette dislocation. Dans leurs simulations (réalisées avec le potentiel empirique de paire d'ions rigides de Morelon), on peut tout d'abord remarquer que la dislocation à une configuration de cœur 1b-périodique dans la direction de la ligne. Cela réduit le nombre de chemins à étudier à 3 (si l'on considère aussi des chemins 1b périodiques) : les chemins direct, indirect droit et indirect brisé. Parfitt *et al.* n'ont cependant étudié que deux types de chemins de migration : le chemin direct, et un second chemin, que l'on ne peut pas distinguer parmi les chemins indirects droit et brisé. En effet, ils n'ont représenté ces chemins que dans un plan perpendiculaire au vecteur ligne. Les atomes des chemins indirects droit et brisé ont des déplacements identiques dans la direction du glissement, mais différents dans la direction du vecteur ligne. Ces deux chemins sont alors en tous points similaires lorsqu'ils sont visualisés dans un plan orthogonal à la ligne de dislocation. Ils ont en outre montré que la barrière d'énergie était la plus faible pour le chemin direct. Au contraire, dans nos calculs, les chemins directs ont les énergies les plus élevées. On peut alors penser que le chemin qu'ils ont obtenu par ce mécanisme n'est peut être pas le chemin d'énergie minimale.

De plus, Parfitt *et al.* ont calculé la barrière d'énergie en fonction de la position de la dislocation (voir figure 4 de cet article), ce qui correspond donc au potentiel de Peierls. Ils n'ont cependant pas calculé la contrainte maximale de ce potentiel. On peut estimer d'après leur figure que celle-ci vaut 8,5 GPa. Elle est donc proche de la valeur que nous obtenons par la même méthode (6,1 GPa) avec un potentiel différent. On note aussi que leur potentiel de Peierls a une forme très proche d'une sinusoïde attendue (voir figure 5.7). Cependant, Parfitt *et al.* ne font aucune mention de la façon dont ils ont estimé cette position au cours de la migration. On peut néanmoins voir sur cette figure que les positions intermédiaires sont équidistantes de leurs images voisines (ce qui se vérifie au pixel près en analysant la figure). La barrière d'énergie semble donc tracée simplement en fonction du numéro de l'image et non de la position de la dislocation. On peut donc remettre en cause la forme du potentiel de Peierls qu'ils obtiennent, à la vue de la différence que l'on obtient dans nos calculs sur la barrière d'énergie suivant qu'elle soit tracée en fonction de la coordonnée de réaction NEB ou de la position de la dislocation (voir figure 5.15).

Ainsi, la détermination du potentiel de Peierls n'est pas évidente étant donné la complexité de

la structure de la dislocation étudiée. A contrainte nulle, la contrainte de Peierls calculée est égale à 6,1 GPa, alors que la contrainte de glissement de la dislocation droite observée à 0K est égale à 3,9 GPa. De plus, les mécanismes de glissement que nous obtenons sont différents dans ces deux cas. La contrainte de Peierls que nous conservons dans la suite de notre étude (chapitre 6) est la contrainte de glissement de 3,9 GPa. Nous construisons alors simplement un potentiel de Peierls sinusoïdal comme celui représenté sur la figure 5.7.

Résumé

Nous avons tenté de déterminer le potentiel de Peierls du système de glissement à contrainte nulle, c'est-à-dire le chemin d'énergie associé au glissement de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ entre deux vallées de Peierls successives. Nous avons d'abord décrit les différents chemins de glissement possibles. Nous trouvons 9 façons différentes de caractériser les déplacements d'atomes d'oxygène au cœur de la dislocation. De plus, puisque la structure de cœur est de périodicité double dans la direction de la ligne, nous identifions 4 configurations finales possibles pour la dislocation équivalentes d'un point de vue énergétique. Le cœur de dislocation est également asymétrique et nous supposons que le glissement s'effectue entre deux cœurs de même symétrie. Nous étudions les $9 \times 4 = 36$ chemins de glissement possibles par la méthode NEB. Les barrières de migration de ces chemins varient entre 1,4 eV et 3,0 eV. La position de la dislocation le long de tous ces chemins est déterminée grâce à la fonction de désaccord. Cette fonction est calculée entre deux plans atomiques d'uranium situés au dessus et en dessous de la zone lacunaire au cœur de la dislocation. Nous déduisons alors le potentiel de Peierls, c'est-à-dire la fonction décrivant le chemin d'énergie minimal suivant la position de la dislocation. Ce potentiel est très asymétrique et est caractérisé pour l'un des deux sens de glissement par une contrainte de Peierls de 6,1 GPa. Cette valeur est différente des 3,9 GPa de la contrainte calculée par la modélisation du glissement de la dislocation sous contrainte dans la section 5.1. Cette différence peut s'expliquer par la modification de la structure de cœur et du chemin de glissement en fonction de la contrainte appliquée. Nous choisissons alors une forme de potentiel simplement sinusoïdale, associée à la contrainte de Peierls de 3,9 GPa pour poursuivre l'étude du système de glissement principal dans le chapitre suivant.

Summary

We try to compute the Peierls potential in the main glide system at zero stress, which is the energy path associated with the glide of $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ edge dislocation between two neighbouring Peierls valleys. We firstly described the various possible glide paths. We found 9 ways to map oxygen displacements at the dislocation core. Moreover, as the dislocation has a double-periodicity in the line direction, we identified 4 configurations that are energetically equivalent for the final position of the dislocation. We modelled the $9 \times 4 = 36$ glide paths with the NEB method. Migration barriers range between 1.4 eV and 3.0 eV. The dislocation position on every configuration for every path is derived from a disregistry calculation. The disregistry function is computed between two uranium atomic planes located above and below the vacancy area at the dislocation core. We therefore derived the Peierls potential, which is the energy along the minimum energy path as a function of the dislocation position. This potential is very asymmetric and is characterized by a 6.1 GPa Peierls stress. This value differs from the 3.9 GPa stress at which we previously observed dislocation glide under applied strain. This difference comes from the dislocation core and glide path variation with applied stress. We therefore consider a simple sine form for the Peierls potential, associated with a 3.9 GPa Peierls stress to study further the main glide system in the following chapter.

Chapitre 6

Glissement des dislocations en température dans UO_2

Sommaire

6.1 Modélisation de paires de décrochements à température nulle	130
6.1.1 Étude géométrique des simples décrochements	131
6.1.2 Enthalpie de formation d'un double décrochement	133
6.1.3 Calcul de l'énergie d'interaction entre décrochements	135
6.1.4 Migration des décrochements	140
6.2 Glissement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochements	145
6.2.1 Modélisation de l'enthalpie de formation d'une paire de décrochements	145
6.2.2 Taille critique d'une paire de décrochements isolée sous contrainte	147
6.2.3 Établissement d'une loi de vitesse des dislocations	149
6.2.4 Contrainte critique de cisaillement résolue dans le plan de glissement principal	152
6.2.5 Comparaison aux simulations de glissement en température de la littérature	153

Préambule

Nous étudions dans ce chapitre le mouvement des dislocations du système de glissement principal (dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle$ glissant dans les plans $\{100\}$) sous contrainte et en température. Cette étude est basée sur un modèle de glissement par germination et croissance de paires de décrochements sur ces dislocations. Nous modélisons dans un premier temps les paires de décrochements à contrainte et à température nulle afin de déterminer leur structure et leur énergie de formation et de migration. Nous modélisons ensuite le mouvement des dislocations en calculant d'abord la taille critique de formation d'un décrochement à une contrainte donnée. Nous déterminons ensuite la vitesse des dislocations à une contrainte et à une température donnée par germination et croissance de ces décrochements de taille critique. Nous déduisons par la suite la contrainte critique de cisaillement résolue dans le plan de glissement principal et comparons nos résultats aux CRSS expérimentales pour montrer que la germination et la croissance de paires de décrochements peut expliquer la diminution de CRSS observée expérimentalement sur les monocristaux dans le plan de glissement principal en dessous de 900°C .

6.1 Modélisation de paires de décrochements à température nulle

Nous avons vu dans le chapitre précédent par l'étude du glissement des dislocations que le plan de glissement principal était le plan $\{100\}$. Nous avons montré de plus que les dislocations coin contrôlaient le glissement car elles se déplacent à partir d'une contrainte plus élevée que les dislocations vis dans ce plan. Nous avons alors pu caractériser le système de glissement principal par sa contrainte de Peierls de 3,9 GPa, égale à la contrainte de glissement des dislocations coin. Or expérimentalement, le glissement se produit à température finie à des contraintes bien plus faibles, de l'ordre de 60 MPa à 20 MPa en dessous de 900°C. Ce point nous indique que le glissement des dislocations est thermiquement activé dans UO_2 à faible température.

Le mouvement des dislocations sous contrainte et en température peut alors être décrit par un mécanisme de germination et de croissance de paires de décrochements que nous avons déjà introduit dans la section 1.2.1 de la bibliographie et que nous rappelons. A température nulle, une dislocation droite glisse à la contrainte de Peierls, c'est à dire lorsque la barrière d'énergie associée au mouvement entre deux vallées de Peierls s'annule. A température finie, la dislocation peut glisser en dessous de la contrainte de Peierls en franchissant localement cette barrière d'énergie. Une paire de décrochements se formera alors sur la dislocation droite. Celle-ci est représentée sur la figure 6.1. Les notations utilisées dans ce chapitre sont introduites sur cette figure. h est la hauteur et w la largeur d'une paire de décrochements. a est la distance entre deux vallées de Peierls successives, égale à la norme b du vecteur de Burgers. b_y est la distance entre deux vallées de Peierls secondaires successives, ce qui correspond à la longueur de périodicité le long de la ligne de dislocation. b_y est aussi égal à la norme du vecteur de Burgers b pour la géométrie cubique de la fluorine.

Un double décrochement est caractérisé par sa largeur w , sa hauteur h et son enthalpie de formation. La formation d'une paire de décrochements est un processus thermiquement activé. A une contrainte donnée, une fois atteinte une largeur critique, cette paire de décrochements pourra s'étendre en faisant diminuer l'énergie de ligne de la dislocation jusqu'à ce que la dislocation glisse sur toute sa longueur. Cette dernière peut donc bien glisser par ce processus en dessous de sa contrainte de Peierls.

Nous reviendrons dans la seconde partie de ce chapitre plus en détail sur ce modèle utilisé pour décrire le mouvement des dislocations. Nous caractérisons dans un premier temps les doubles décrochements pouvant se former sur la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ à contrainte et à température nulle. Pour cela, nous déterminons quelles structures les décrochements peuvent adopter, puis modélisons par minimisation d'énergie des paires de décrochements. Nous verrons que les paires les plus stables sont non-stœchiométriques. Nous calculons ensuite l'interaction entre décrochements pour en déduire l'enthalpie de formation des deux décrochements isolés. Enfin, nous déterminons la barrière de migration de ces décrochements.

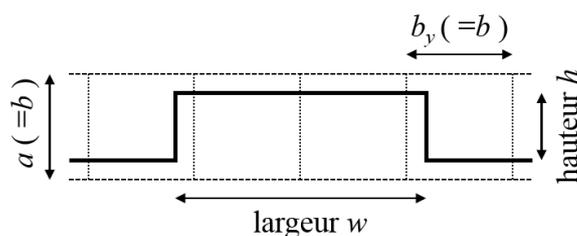


FIGURE 6.1 – Schéma d'un double décrochement de hauteur h et de largeur w (trait plein). Les vallées de Peierls principales et secondaires sont représentées en traits pointillés. La distance entre deux vallées de Peierls principales et secondaires successives sont respectivement notées a et b_y .

6.1.1 Étude géométrique des simples décrochements

Avant de modéliser les doubles décrochements sur les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à température nulle avec le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS, nous étudions d'abord géométriquement quelles structures les décrochements peuvent adopter.

Nous considérons un décrochement droit s'étendant entre deux vallées de Peierls successives. Un tel décrochement est alors une marche de hauteur b sur une dislocation droite dans le plan de glissement. Le vecteur de Burgers étant perpendiculaire à la ligne de dislocation coin, il sera colinéaire à cette marche. Ainsi, le décrochement droit est un morceau de dislocation vis. Nous avons vu dans la section 4.2.2 que les dislocations vis adoptaient une structure particulière, présentée à gauche sur la figure 4.15. Celle-ci est de périodicité double dans la direction de la ligne. Le cœur de cette dislocation est formé de segments de longueur b contenant soit 4, soit 2 atomes d'oxygène (entourés en rouge sur la figure 4.15). Autrement dit, la ligne de dislocation vis est constituée d'une alternance de lacunes et d'interstitiels d'oxygène. Si nous supposons que le décrochement adopte localement la structure de cette dislocation vis particulière la plus stable, alors il contiendra comme les segments de dislocation vis soit une lacune d'oxygène, soit un interstitiel d'oxygène. Ce principe est représenté sur le schéma 6.2. Autrement dit, de tels décrochements seront non-stœchiométriques.

On pourrait intuitivement penser que la formation de décrochements sur-stœchiométriques (resp. sous-stœchiométriques) se produise exclusivement dans UO_{2+x} (resp. UO_{2-x}) car les interstitiels d'oxygène (resp. les lacunes d'oxygène) sont les défauts principaux. Néanmoins, puisque nous étudierons dans les sections suivantes des paires de décrochements, il est possible de construire une paire conservant la stœchiométrie constituée d'un décrochement avec lacune et d'un décrochement avec interstitiel. Nous nommerons de telles paires "non-stœchiométriques" dans les sections suivantes.

Il est bien entendu raisonnable de penser que les décrochements puissent également ne pas modifier localement la stœchiométrie du cristal, et donc puissent adopter une configuration plus classique stœchiométrique, sans lacune ni interstitiel d'oxygène. Nous considérons également ce type de décrochement.

Nous décrivons la structure des décrochements dans les deux plans lacunaires d'uranium et d'oxygène au cœur de la dislocation introduits dans la section 5.2.2 et représentés sur la figure 5.8 de cette section. Nous considérons pour représenter ces structures, que les atomes dans ces plans occupent les positions qu'ils auraient dans le cristal parfait. La séquence d'empilement du cristal parfait selon la direction de la ligne de la dislocation suit une séquence $\dots ABAB\dots$ ou A et B sont des plans atomiques stœchiométriques. Les atomes d'uranium du plan lacunaire sont situés

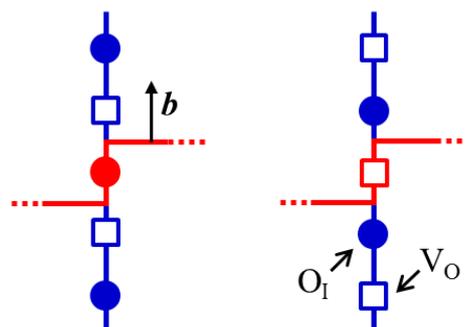


FIGURE 6.2 – Schéma d'un décrochement sur-stœchiométrique (à gauche) et sous-stœchiométrique (à droite) sur une dislocation coin (en rouge). Deux dislocations vis sont représentées en bleu et sont caractérisées par une alternance d'interstitiels d'oxygène O_I (ronds) et de lacunes d'oxygène V_O (carrés). Le vecteur de Burgers des dislocations est également indiqué sur la figure.

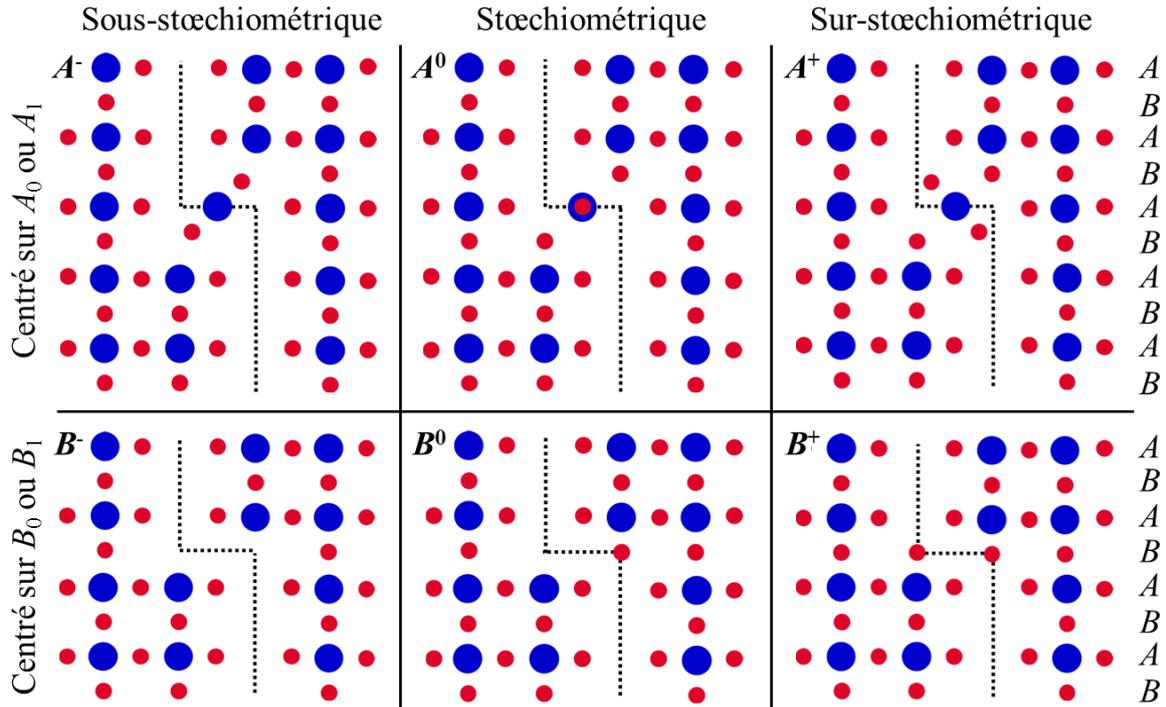


FIGURE 6.3 – Structures possibles des décrochements sur la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ (verticale dans le plan de la figure) représentées pour les plans lacunaires d'uranium (atomes en bleu) et d'oxygène (atomes en rouge) au cœur de la dislocation lorsque ces atomes occupent leur position du cristal parfait. Les décrochements sont soit centrés sur les plans atomiques A (en haut) ou B (en bas) de la séquence d'empilement $\dots ABAB\dots$ dans la direction de la ligne de la dislocation. Les décrochements sous-stœchiométriques (-1 oxygène) sont représentés à gauche. Les décrochements stœchiométriques sont au milieu et les décrochements sur-stœchiométriques (+1 oxygène) sont représentés à droite sur la figure. La ligne de dislocation est indiquée en trait noir en pointillés pour chaque décrochement.

uniquement sur des plans A dans la direction de la ligne. Nous pouvons alors imaginer que les décrochements soient situés soit au niveau des plans A , auquel cas, un atome d'uranium au niveau du décrochement occupera la position correspondant initialement à la lacune d'uranium du plan lacunaire. Il est également possible de penser que le décrochement puisse se situer au niveau d'un plan B de cette séquence d'empilement. Dans ce second cas, les atomes d'uranium seront simplement décalés d'un vecteur de Burgers sur la moitié du plan lacunaire.

En prenant en considération ces deux types de décrochements et la variation de stœchiométrie, il est alors possible de former 6 décrochements différents. Ceux-ci sont représentés suivant les plans lacunaires d'uranium et d'oxygène sur la figure 6.3. Nous notons ces décrochements suivant le plan A ou B de la séquence d'empilement auxquels ils appartiennent, avec un exposant 0, + ou - pour décrire la stœchiométrie. On peut remarquer que toutes ces structures sont symétriques par rotation de 180° (suivant l'axe perpendiculaire à la figure), mise à part celle stœchiométrique centrée sur les plans B (B^0) : l'atome d'oxygène au centre du décrochement peut être placé en position haute ou basse. La position haute est représentée sur la figure. Nous plaçons les atomes d'oxygène au niveau des décrochements centrés sur B pour les trois stœchiométries de manière à reproduire les configurations observées (et entourées en rouges) au cœur de la dislocation vis stable ou métastable (voir figure 4.15).

Nous rappelons que la structure de cœur de la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ est $2b$ périodique suivant la direction de la ligne et donc que la séquence d'empilement au cœur de la dislocation dans cette direction est $\dots A_0 B_0 A_1 B_1 \dots$. Ainsi nous pouvons placer les décrochements décrits précédemment soit en position d'indice 0, soit en position d'indice 1. Au final, chaque décrochement contenant 0, +1 ou -1 oxygène ajouté pourra être placé au niveau des plans A_0, A_1, B_0 ou B_1 .

Nous notons alors ces décrochements en rajoutant l'indice du plan atomique à la notation déjà introduite (A_1^0, B_0^+, A_0^- etc...)

Nous avons vu dans la section 5.2.3 lorsque la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ glisse que la structure de cœur pouvait être modifiée par des opérations de symétrie miroir suivant les plans orthogonaux soit à la direction de glissement, soit à la direction de la ligne ; ainsi que par des translations du cœur suivant cette direction de la ligne. Nous ne revenons pas en détail sur ces modifications déjà largement étudiées dans la section 5.2.3. Prendre en compte ces modifications de symétrie de cœur reviendrait à multiplier par 12 le nombre de configurations envisageables pour les décrochements. Nous aboutirions alors à 144 simples décrochements à étudier ... Nous ne prenons pas en compte ces modifications de symétrie dans notre étude car nous pensons que celles-ci ne devraient pas beaucoup modifier l'énergie des décrochements puisque les structures de cœur stable de basse symétrie et métastable de haute symétrie ont des structures atomiques et des énergies de ligne proche pour la dislocation coin (voir le tableau 4.3 de la section 4.2.3). De plus, nous avons en partie étudié l'impact de ces modifications de symétries dans la section 5.2.5 sur les barrières de glissement des dislocations droites et avons pu voir que celles-ci ne modifiaient ces énergies de migration que d'environ 0,1 à 0,2 eV, soit 10% de leur valeur environ. Nous supposons alors que la symétrie du cœur reste la même sur toute la longueur de ligne (sauf bien sûr localement au niveau du décrochement). Nous n'étudions donc que les 12 décrochements définis précédemment.

6.1.2 Enthalpie de formation d'un double décrochement

Nous avons décrit dans la section précédente 12 structures de simples décrochements : 4 décrochements stœchiométriques, 4 décrochements sur-stœchiométriques et 4 décrochements sous-stœchiométriques. Nous étudions alors par minimisation d'énergie avec LAMMPS la structure de doubles décrochements conservant globalement la stœchiométrie du système. Nous considérons les 4 paires de décrochements stœchiométriques $X_i^0 + X_i^0$ et les 4 paires de décrochements non-stœchiométriques $X_i^+ + X_i^-$ (nommées ainsi car les décrochements constituant ces paires sont non-stœchiométriques alors que les paires conservent globalement la stœchiométrie du cristal) afin d'étudier avec un minimum de calculs tous les décrochements identifiés précédemment.

Nous reprenons pour construire ces paires de décrochements les cellules contenant un dipôle de dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ utilisées dans la section 4.2.2 pour étudier la structure de cœur des dislocations et dans la section 5.2.5 pour étudier les mécanismes de glissement de cette dislocation. Nous rappelons que les vecteurs de base de ces cellules sont $\mathbf{x} = 1/2[110]$, $\mathbf{y} = 1/2[\bar{1}10]$ et $\mathbf{z} = [001]$. Les supercellules sont quasi-tétraogonales de dimensions totales (L_x, L_y, L_z) avec $L_x \approx L_z \approx 22$ nm et sont constituées de 58×41 répétitions de cellules élémentaires dans les directions respectives \mathbf{x} et \mathbf{z} . Les cellules contiennent environ 15000 atomes par nombre de mailles élémentaires suivant l'axe \mathbf{y} .

Les dislocations du dipôle sont colinéaires à l'axe \mathbf{y} , de vecteur de Burgers égal à \mathbf{x} et sont introduites aux positions respectives $(x, z) \approx 1/4(L_x, L_z)$ et $(x, z) \approx 3/4(L_x, L_z)$. Comme dans les sections 4.2 et 5.2, le réseau de dislocations formé est quadripolaire et minimise les interactions élastiques entre dislocations [157]. Les deux décrochements sont introduits sur la première dislocation aux positions $1/4L_y$ et $3/4L_y$, de telle sorte que la distance entre les décrochements (égale à la largeur w des décrochements) soit égale à $1/2L_y$. Pour étudier l'effet de l'interaction entre décrochements sur l'enthalpie de formation de la paire (voir la section 6.1.3), nous considérons différentes largeurs de décrochements $w = 8b_y, 12b_y, 16b_y, 24b_y$ et $32b_y$. Ici b_y désigne la norme du vecteur unitaire suivant l'axe \mathbf{y} , égale à la norme du vecteur de Burgers b . Nous adoptons une notation différente de b par souci de clarté. Les super-cellules sont alors de dimensions $L_y = 16b_y$ à $L_y = 64b_y$ et contiennent entre 120000 et 1 million d'atomes environ.

Pour introduire les décrochements, nous sommes partis de deux cellules initiales de dimension $L_y = 2b_y$ contenant deux dislocations droites dans lesquelles la première dislocation occupe deux positions différentes, séparées d'un vecteur de Burgers. Ces cellules sont construites avec le

logiciel BABEL [154] et sont relaxées avec LAMMPS en énergie et en volume afin de reproduire les cœurs stables. Nous réajustons alors les dimensions des deux cellules pour qu'elles soient strictement identiques. Les différentes paires de décrochements sont formées en collant des répétitions de ces cellules initiales dans la direction y . Les structures initiales des décrochements sont créées en déplaçant des atomes au niveau des décrochements. On peut surtout noter que pour créer les paires non-stœchiométriques, nous déplaçons un atome d'oxygène au niveau du premier décrochement vers le deuxième.

Les 8 doubles décrochements ainsi formés pour les 5 largeurs considérées sont alors minimisés en énergie avec l'algorithme FIRE dans LAMMPS avec un seuil de force maximale résiduelle de 10^{-4} eV/Å. Afin de pouvoir calculer l'enthalpie de formation des paires de décrochements, les volumes des cellules ne sont pas relaxés. Nous vérifions tout de même que la pression résiduelle dans les cellules est faible.

L'enthalpie de formation d'un double décrochement de largeur w est calculée en retranchant à l'énergie totale du système de dimension $L_y = 2w$ la somme des énergies totales des deux cellules initiales de dimensions $L_y = w$ contenant les dipôles de dislocations droites décrits précédemment. Les enthalpies des doubles décrochements après relaxation sont alors données dans le tableau 6.1.

Plusieurs points peuvent être remarqués dans ce tableau. On peut tout d'abord voir que les enthalpies de formation sont plus faibles pour les paires de décrochements non-stœchiométriques. Ces enthalpies sont comprises entre 2,0 eV et 2,9 eV suivant les largeurs de décrochement et les structures initiales choisies.

De plus, les enthalpies sont assez différentes pour les structures de paires de même stœchiométrie. Nous vérifions sur les configurations atomiques que les structures relaxent lors de la minimisation d'énergie vers des configurations métastables différentes de celles introduites. La présence du décrochement diminue le nombre de symétries du système par rapport au cas de dislocations droites. On peut donc s'attendre à observer plusieurs structures métastables. Nous ne pouvons pas vérifier à température finie que les structures de plus basses énergies obtenues sont bel et bien les plus stables, car les super-cellules utilisées sont trop grandes pour réaliser des calculs en dynamique moléculaire.

On peut cependant ajouter que les configurations relaxées de plus basse énergie conservent les structures des configurations initialement introduites. On remarque notamment que la configuration la plus stable (paire non-stœchiométrique $A_1^+ + A_1^-$), d'enthalpie environ égale à 2,0 eV conserve dans les plans lacunaires d'oxygène et d'uranium des structures proches de celles repré-

TABLEAU 6.1 – Enthalpies de formation de paires de décrochements (en eV) sur la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ en fonction de leur taille (en unités de b_y) et de leur structure initiale (première ligne). La dernière ligne indique la différence d'énergie entre des paires stœchiométriques et non-stœchiométriques de largeur $32 b_y$ et de même position initiale.

Largeur	Paires stœchiométriques				Paires non-stœchiométriques			
	$A_0^0 + A_0^0$	$A_1^0 + A_1^0$	$B_0^0 + B_0^0$	$B_1^0 + B_1^0$	$A_0^+ + A_0^-$	$A_1^+ + A_1^-$	$B_0^+ + B_0^-$	$B_1^+ + B_1^-$
$8b_y$	3,645	3,052	3,252	3,041	2,859	2,035	2,333	2,568
$12b_y$	3,662	3,067	3,272	3,056	2,871	2,049	2,353	2,580
$16b_y$	3,675	3,078	3,285	3,068	2,882	2,061	2,366	2,591
$24b_y$	3,690	3,093	3,300	3,083	2,896	2,075	2,381	2,604
$32b_y$	3,699	3,101	3,309	3,092	2,905	2,084	2,390	2,613
$\Delta 32b_y$	0,794	1,017	0,919	0,479	-	-	-	-

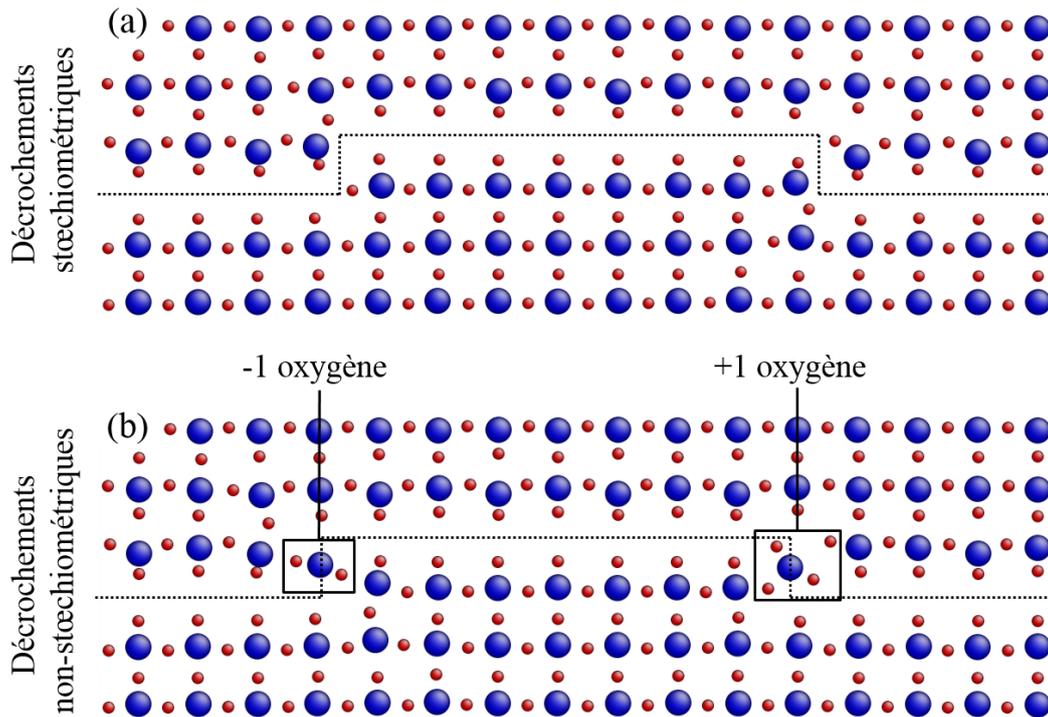


FIGURE 6.4 – Configurations atomiques relaxées des paires de décrochements stoichiométrique (a : $B_1^0 + B_1^0$, en haut) et non-stœchiométrique (b : $A_1^+ + A_1^-$, en bas) les plus stables visualisées dans les plans lacunaires d’uranium et d’oxygène. La ligne de dislocation est indiquée par un trait noir en pointillés. Les décrochements sur et sous-stœchiométriques de la paire non-stœchiométrique sont indiqués par la variation du nombre d’atomes d’oxygène.

sentées sur la figure 6.3 pour les deux décrochements. Il en est de même pour les deux paires stœchiométriques les plus stables ($A_1^0 + A_1^0$ et $B_1^0 + B_1^0$), d’enthalpie environ égale à 3,0 eV. Pour ces deux paires stœchiométriques, les deux décrochements sont indentiques. Les structures des paires de décrochements stœchiométriques et non stœchiométriques les plus stables ($B_1^0 + B_1^0$ et $A_1^+ + A_1^-$) sont représentées dans les plans lacunaires d’uranium et d’oxygène sur la figure 6.4. Nous pouvons effectivement voir une ressemblance entre les structures relaxées et les configurations initiales de décrochements, correspondant à B^0 , A^+ et A^- sur la figure 6.3. On peut également remarquer sur cette figure que les décrochements ne sont pas étendus et restent droits. Il en est de même pour tous les autres décrochements étudiés. Enfin, nous pouvons noter que les enthalpies des paires de décrochements augmentent lorsque leur largeur w augmente. Cette variation d’enthalpie en fonction de la taille peut être décrite par l’énergie d’interaction entre deux décrochements. Cette énergie est calculée dans la section suivante.

6.1.3 Calcul de l’énergie d’interaction entre décrochements

Nous venons de voir que l’enthalpie de formation d’une paire de décrochements dépend de sa largeur et donc de l’énergie d’interaction entre les décrochements. L’enthalpie de formation de deux décrochements diminue lorsque la largeur w diminue aussi car cette interaction est attractive : plus les décrochements sont proches, plus l’interaction est forte et plus l’enthalpie de formation de la paire diminue. Le calcul de l’enthalpie de deux décrochements isolés (à l’infini) est nécessaire pour bâtir un modèle décrivant l’énergie d’une paire de décrochements isolée en fonction de sa forme. L’énergie d’interaction élastique doit être retranchée aux énergies calculées dans la section précédente pour obtenir l’énergie des deux décrochements de la paire isolée.

Nous calculons cette énergie en considérant des décrochements droits, c’est à dire lorsque l’on modélise la ligne de dislocation avec des segments seulement. Cette énergie d’interaction E_{int}

pour un décrochement de hauteur h et de largeur w est donnée par l'équation suivante [177] :

$$E_{\text{int}} = -\frac{\alpha b^2 h^2}{4\pi w} \quad (6.1)$$

Dans cette expression, α est la tension de ligne de la dislocation. Elle décrit la réponse d'une dislocation que l'on essaierait de courber sous contrainte appliquée. h , la hauteur de la paire de décrochements correspond à la distance entre les positions atteintes par la dislocation de part et d'autre du décrochement (voir figure 6.1). α et h sont les deux grandeurs de l'équation 6.1 que l'on doit calculer pour estimer précisément cette énergie d'interaction.

Nous revenons d'abord sur la tension de ligne α . Celle-ci peut être calculée à partir du pré-facteur logarithmique qui apparaît dans l'équation 4.3 de la section 4.2.3 donnant l'énergie de ligne de la dislocation. Ce facteur dépend du caractère θ de la dislocation ($\theta = 0^\circ$ pour une dislocation vis et $\theta = 90^\circ$ pour une dislocation coin). La tension de ligne α , qui a la dimension d'une pression, est alors donnée par l'équation suivante en fonction du caractère θ de la dislocation [177] :

$$\alpha(\theta) = \frac{1}{2} (K(\theta) + K''(\theta)) \quad (6.2)$$

où K'' désigne la dérivée seconde de K par rapport à θ . Dans le cadre de l'élasticité linéaire isotrope, le pré-facteur logarithmique K admet une expression simple [56] :

$$K(\theta) = \mu \frac{1 - \nu \cos^2(\theta)}{1 - \nu} \quad (6.3)$$

où μ et ν sont respectivement le module de cisaillement et le coefficient de poisson, qui peuvent être définis en élasticité linéaire isotrope dans les plans $\{100\}$ à partir des pré-facteurs logarithmiques des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ et vis $1/2\langle 110 \rangle$ donnés dans le tableau 4.4. Avec cette définition, nous obtenons $\mu = 94,1$ GPa et $\nu = 0,212$. Selon l'approximation linéaire isotrope, la tension de ligne α_{iso} sera alors décrite par l'expression :

$$\alpha_{\text{iso}}(\theta) = \mu \frac{1 - 2\nu + 3\nu \cos^2(\theta)}{2(1 - \nu)} \quad (6.4)$$

Cependant, le cristal fluorine d'UO₂ est fortement anisotrope. Nous avons vu dans la section 1.1.3 que le coefficient d'anisotropie élastique de l'UO₂ A était égal à 0,45 expérimentalement et dans la section 3.1.1 que nous reproduisons un coefficient de 0,44 avec le potentiel SMTB-Q dans LAMMPS. Nous avons donc calculé le pré-facteur logarithmique en fonction du caractère de la dislocation en théorie de l'élasticité linéaire anisotrope avec le logiciel BABEL [154]. Nous estimons la tension de ligne pour trois orientations différentes (0° , 45° et 90° , soit des dislocations à caractères vis, mixte et coin) en ajustant le pré-facteur logarithmique calculé avec BABEL par un polynôme d'ordre 2 pour ajuster K'' pour chaque orientation. Les valeurs de la tension de ligne, calculées à la fois par la théorie isotrope (α_{iso}) et anisotrope (α_{aniso}) sont données dans le tableau 6.2.

Nous pouvons voir que la tension de ligne est très différente suivant l'approche considérée. Elle est environ deux fois plus faible en élasticité anisotrope qu'en élasticité isotrope pour les dislocations coin et vis. A l'inverse, elle est plus élevée dans l'approche anisotrope pour les dislocations

TABLEAU 6.2 – Tension de ligne α en GPa des dislocations vis ($\theta = 0^\circ$), mixte ($\theta = 45^\circ$) et coin ($\theta = 90^\circ$), calculée en en élasticité linéaire isotrope (α_{iso}) et anisotrope (α_{aniso}).

Angle	$\theta = 0^\circ$ vis	$\theta = 45^\circ$ mixte	$\theta = 90^\circ$ coin
α_{iso} (GPa)	72,4	53,4	34,4
α_{aniso} (GPa)	38,8	83,7	18,2

à caractère mixte. Outre le fait que cela nous indique qu'il est impératif de considérer l'élasticité anisotrope dans nos calculs, nous déduisons également que les dislocations auront tendance à s'aligner suivant la composante de caractère $\theta = 45^\circ$ à contrainte nulle puisque la tension de ligne est plus élevée pour cette orientation. Ce dernier point est en accord avec les observations expérimentales de dislocations orientées à 45° par rapport à la direction du vecteur de Burgers [2; 178] après déformation de monocristaux.

Dans nos calculs, nous retenons la valeur $\alpha = 18,2$ GPa, soit la tension de ligne des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ en élasticité linéaire anisotrope.

Nous calculons dans un deuxième temps la hauteur h des décrochements en fonction de leur largeur w dans nos simulations. Nous déterminons la forme des décrochements en estimant la position de la dislocation. Pour cela, nous calculons la fonction de désaccord (définie dans la section 5.2.4 pour des dislocations droites) sur des segments de ligne de dislocation de largeur $2b_y$ (car la dislocation est de périodicité double dans la direction y de la ligne). Ces fonctions de désaccord, définies suivant la position y le long de la ligne, sont ajustées par la fonction arc-tangente 5.7 de la section 5.2.4. Cet ajustement nous permet de calculer précisément la position x de la dislocation dans la direction du glissement en fonction de sa position y le long de la ligne. La forme $x(y)$ du décrochement est alors ajustée par la fonction suivante qui décrit la forme d'un double décrochement isolé suivant le modèle de la tension de ligne [179] :

$$x(y) = \frac{h}{\pi} \left[\arccos \left(\tanh \left(\frac{\pi(y - y_1)}{\gamma_1} \right) \right) - \arccos \left(\tanh \left(\frac{\pi(y - y_2)}{\gamma_2} \right) \right) \right] \quad (6.5)$$

Dans cette expression, y_1 et y_2 désignent les positions des deux décrochements et γ_1 et γ_2 désignent leur largeurs. y_1 , y_2 , γ_1 et γ_2 et h sont les variables d'ajustement de cette équation. La hauteur h du double décrochement est calculée relativement à la norme du vecteur de Burgers. Cette expression de $x(y)$ est valable lorsque l'une des deux dislocations droites entre lesquelles les décrochements se forment est placée en $x=0$. Comme pour la fonction de désaccord dans la section 5.2.4, nous prenons en compte dans le calcul les limites périodiques en effectuant une transformée de Fourier (tronquée aux trois premières images périodiques de chaque décrochement de chaque côté de la cellule).

L'ajustement de la forme $x(y)$ d'un décrochement est présenté sur la figure 6.5 pour les paires de décrochements d'énergie minimale $A_1^+ + A_1^-$ de largeur $w = 8b_y$, $w = 12b_y$ et $w = 16b_y$. Les fonctions $x(y)$ ont été translatées dans la direction y pour que la position du premier décrochement soit la même pour les 3 paires de largeurs différentes. Nous pouvons voir sur cette figure que les positions calculées de la dislocation sont bien ajustées par la fonction 6.5 pour les différentes tailles.

Grâce au calcul de la tension de ligne et de la hauteur des décrochements, nous pouvons estimer l'énergie d'interaction entre décrochements. L'expression 6.1 donnée plus haut nous permet de calculer cette valeur pour deux décrochements isolés. Nous devons prendre en compte les interactions des deux décrochements de la cellule principale avec leurs images périodiques. Le développement de ce calcul dans le cas où la distance L entre les paires de décrochements successives et leur largeur w sont différentes peut être trouvé dans les travaux de MacKain [180] ou de Lüthi [181]. Dans le cas $w = L/2$, l'énergie d'interaction totale entre décrochements $E_{\text{int}}^{\text{tot}}$ s'exprime en fonction des énergies $E_{\text{int}}^{(k)}$. Ces termes correspondent à l'énergie d'interaction entre deux décrochements séparés d'une distance kw , ou k est un entier strictement positif. $E_{\text{int}}^{\text{tot}}$ se calcule donc comme suit :

$$E_{\text{int}}^{\text{tot}} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} E_{\text{int}}^{(k)} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} \frac{\alpha b^2 h^2}{4\pi w} = -2E_{\text{int}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} = \ln(4)E_{\text{int}} \quad (6.6)$$

Cette expression prend la forme d'une série alternée car les interactions entre décrochements sont attractives lorsque k est impair (décrochements de vecteurs ligne opposés) et répulsives lorsque k

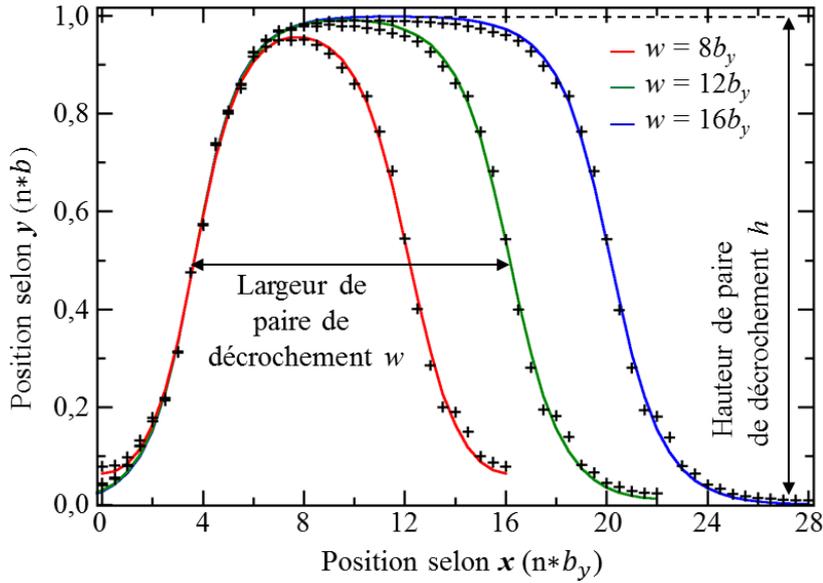


FIGURE 6.5 – Positions $x(y)$ de la dislocation calculées (croix) et ajustées (lignes continues) pour les trois largeurs de paires $w = 8b_y$ (en rouge), $w = 12b_y$ (en vert) et $w = 16b_y$ (en bleu). Les positions $x(y)$ sont translâtées suivant y pour les deux plus grandes largeurs de paires pour faire correspondre les positions du premier décrochement dans les trois cas.

est pair (décrochements de même vecteur ligne). Prendre en compte les images périodiques des décrochements revient alors à multiplier l'équation 6.1 par un facteur $\ln(4)$ lorsque l'on souhaite calculer l'enthalpie de deux décrochements isolés à l'infini. Cette enthalpie est notée $2H_k$.

Nous avons calculé les énergies d'interaction élastique entre décrochements pour chacune des paires et des largeurs que nous avons simulées. Les hauteurs des décrochements h et les enthalpies de formation $2H_k$ sont présentées dans le tableau 6.3 pour les paires de décrochements les plus stables suivant leur largeur w .

On peut remarquer que la valeur de l'enthalpie de formation calculée est la même (à 0,002 eV près) quelle que soit la largeur w à partir de laquelle le calcul est effectué. Pour les autres paires de décrochements, la variation calculée de ces valeurs de $2H_k$ est inférieure à 0,01 eV, et reste inférieure à 0,002 eV lorsque $w \geq 16b_y$. Les enthalpies de formation corrigées et non-corrigées sont également tracées sur la figure 6.6 pour ces deux décrochements.

Dans ce calcul de correction de l'énergie d'interaction entre décrochements, nous avons né-

TABEAU 6.3 – Hauteurs h et enthalpies de formation corrigées de paires de décrochements isolées ($2H_k$ en eV) sur la dislocation coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ en fonction de la largeur des paires simulées (en unités de b_y) pour la paire stœchiométrique $B_1^0 + B_1^0$ et la paire non-stœchiométrique $A_1^+ + A_1^-$.

Largeur w	Paire stœchiométrique $B_1^0 + B_1^0$		Paire non-stœchiométrique $A_1^+ + A_1^-$	
	Hauteur h	Enthalpie $2H_k$	Hauteur h	Enthalpie $2H_k$
$8b_y$	0,898	3,114	0,892	2,107
$12b_y$	0,980	3,114	0,979	2,107
$16b_y$	0,996	3,113	0,996	2,106
$24b_y$	1	3,113	1	2,105
$32b_y$	1	3,114	1	2,107

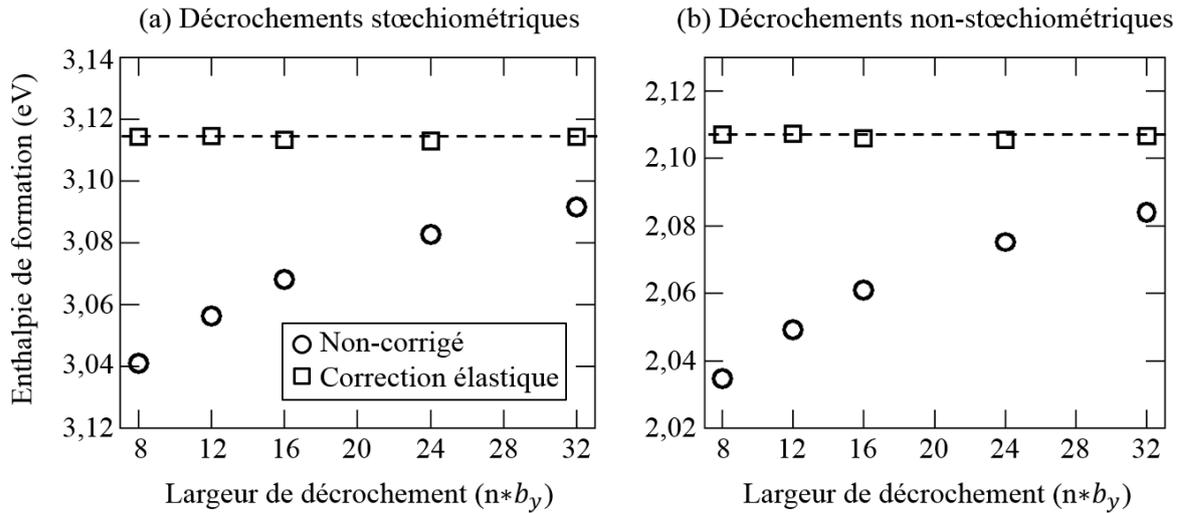


FIGURE 6.6 – Enthalpies de formation non-corrigées (ronds) et corrigées de l'interaction élastique (carrés) des doubles décrochements stœchiométriques $B_1^0 + B_1^0$ (gauche) et non-stœchiométriques $A_1^+ + A_1^-$ (droite). Les traits en pointillés indiquent la valeur corrigée obtenue pour une largeur de $32b_y$.

gligé une éventuelle interaction électrostatique qui peut apparaître si les décrochements sont électriquement chargés. Nous avons vu dans la section 3.2.2 que les interstitiels et lacunes d'oxygène d'une paire de Frenkel simulée dans une cellule unique portaient des charges de $\pm 0,135 e$. Une paire de décrochements non-stœchiométrique est analogue à une paire stœchiométrique superposée à une paire de Frenkel. Il est donc possible que chaque décrochement de cette paire porte une charge $\pm q$. Nous ne pouvons pas calculer cette variation de charge en intégrant simplement les variations de charge des ions dans une sphère autour du décrochement car les déformations induites par les dislocations ne sont pas à symétrie sphérique. Nous estimons ces charges de décrochements simplement en calculant la somme des charges des ions contenus dans des demi-boîtes $y < 0,5L_y$ ou $y > 0,5L_y$. Ce calcul nous permet de déduire que la charge de chaque décrochement est comprise entre $q = \pm 0,20 e$ et $q = \pm 0,25 e$ suivant la largeur pour la paire la plus stable ($A_1^+ + A_1^-$). On peut noter que cette charge est bien inférieure à la charge d'un atome d'oxygène sur site ($-1,49 e$) mais est du même ordre de grandeur que la charge d'un interstitiel ou d'une lacune d'une paire de Frenkel ($\pm 0,135 e$), calculée dans la section 3.2.2. L'énergie d'interaction électrostatique est alors donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{int}} = -\ln(4) \frac{q^2}{4\pi\epsilon w} \quad (6.7)$$

où ϵ est la constante diélectrique statique de l' UO_2 . Nous prenons la valeur expérimentale de cette constante, égale à $24\epsilon_0$ [182]. En effectuant ce calcul, nous obtenons que l'énergie d'interaction électrostatique entre décrochements est au maximum égale à $0,002 eV$ (pour la plus faible distance entre décrochements considérée). Cette correction est donc bien négligeable comparée à la correction élastique et la valeur de l'enthalpie de deux décrochements isolés n'est donc pas modifiée.

Au final, les doubles décrochements stœchiométriques et non-stœchiométriques les plus stables ont une enthalpie de formation $2H_k$ respectivement égale à $3,1 eV$ et $2,1 eV$. Puisque l'enthalpie calculée est la plus faible pour cette paire non-stœchiométrique, nous considérons cette valeur dans la deuxième partie de ce chapitre pour modéliser le mouvement de dislocations par germination et croissance de paires de décrochements.

6.1.4 Migration des décrochements

Après avoir déterminé les enthalpies de formation de deux décrochements isolés, nous déterminons les barrières de migration des décrochements les plus stables. Si le calcul de ces barrières de migration ne sera pas directement utile dans la section 6.2.1, nous verrons dans la section 6.2.3 qu'elles impacteront la loi de vitesse des dislocations.

Nous avons d'abord étudié géométriquement la migration de décrochements sur des distances b_y . Cette étude nous permet de supposer que les décrochements non-stœchiométriques glissent à des barrières plus faibles que les décrochements stœchiométriques par l'analyse des déplacements atomiques dans le plan lacunaire d'oxygène parfait (représenté pour les décrochements sur les figures 6.3 et 6.4). Pour étudier ces migrations, nous supposons que les décrochements adoptent leurs structures les plus stables aux différentes stœchiométries, soit les configurations B^0 , A^+ et A^- sur la figure 6.3.

Les déplacements de ces décrochements sur des distances égales à b_y sont représentés sur la figure 6.7 pour le décrochement stœchiométrique B^0 et 6.8 pour les décrochements non-stœchiométriques A^+ et A^- . On peut remarquer que pour le décrochement B^0 , le site d'oxygène numéroté 1 n'est occupé que pour la configuration initiale alors que le site 4 n'est occupé que dans la position finale. 3 chemins peuvent alors être considérés et sont représentés sur la figure : la migration directe de l'oxygène $1 \rightarrow 4$ et les migrations indirectes $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ et $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4$. Une analogie peut être faite entre les chemins de migration possibles de ces décrochements et les mécanismes de glissement de la dislocation droite que nous avons étudiés dans le chapitre précédent. Ces mécanismes sont représentés sur la figure 5.10 de la section 5.2.2. On remarque que le chemin $1 \rightarrow 4$ est comparable à la famille de chemins directs pour la dislocation droite et que les chemins $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ et $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ sont analogues au chemin indirect brisé sur la figure 5.10. On peut analyser de façon similaire la migration des décrochements non-stœchiométriques sur la figure 6.8. On voit alors que les déplacements d'atomes d'oxygène aboutissant à la migration des décrochements sont semblables à un chemin "indirect droit" pour la dislocation droite. Nous avons vu dans la section 5.2.5 que les barrières de migration associées au glissement de la dislocation droite par les chemins "indirects droits" étaient inférieures aux barrières des chemins "directs" et indirects brisés ($\sim 1.5 \text{ eV}/2b$ contre $2,6$ à $2,9 \text{ eV}/2b$). Par analogie, on s'attend donc à ce que les barrières de migration des décrochements non-stœchiométriques soient plus faibles que la barrière de migration du décrochement stœchiométrique (environ deux fois plus faibles donc).

Outre le fait que les paires non-stœchiométriques soient les plus stables, nous disposons donc d'un second argument pour justifier que le mouvement de dislocations se produise par germination et croissance de paires non-stœchiométriques. On ne cherche alors à calculer que les barrières de migration des décrochements non-stœchiométriques.

La migration simultanée d'un décrochement sur-stœchiométrique et sous-stœchiométrique d'une même paire représentée sur la figure 6.8 augmente la largeur de cette paire de $2b_y$. Nous pouvons alors remarquer que tous les atomes d'oxygène au niveau de ces décrochements se déplacent dans la même direction (vers la gauche sur la figure). En effet, élargir ce double décrochement revient à déplacer un interstitiel et une lacune d'oxygène dans des sens opposés dans la direction de la ligne. Par conséquent, il en résultera un flux net d'oxygène du mouvement de la dislocation entre deux vallées de Peierls successives. D'une façon générale, le glissement d'une dislocation par germination et croissance de paires non-stœchiométriques pourrait donc être facilement identifiable dans des simulations en dynamique moléculaire par la mesure du déplacement total d'oxygène dans la direction de la ligne. Expérimentalement, le glissement produira des défauts ponctuels d'oxygène aux extrémités de la dislocation.

Nous avons simulé par méthode NEB la migration des décrochements non-stœchiométriques sur des distances égales à $2b_y$ (la périodicité au cœur de la dislocation dans la direction de la ligne). Nous avons utilisé des cellules de mêmes dimensions qu'en section 6.1.2, avec $L_y = 16b_y$. Les

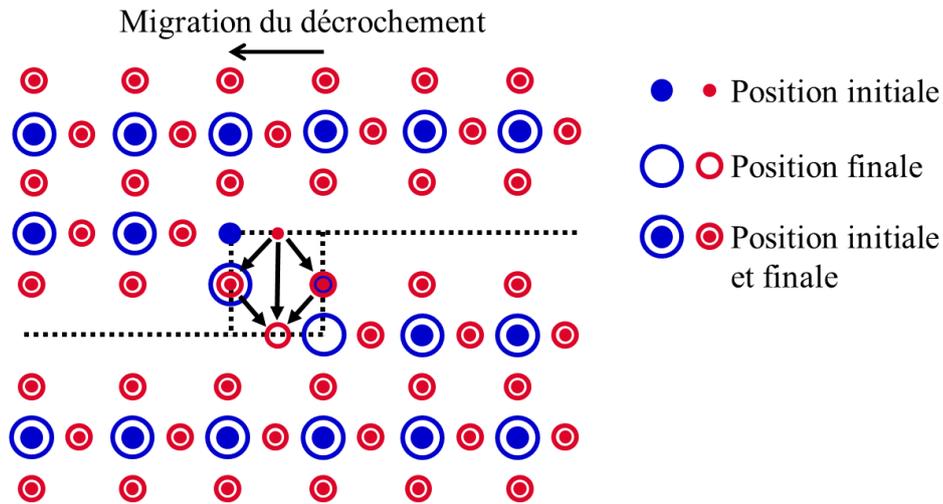


FIGURE 6.7 – Chemins de migration possibles d'un décrochement stœchiométrique centré sur un plan atomique B représenté dans les plans lacunaires d'uranium et d'oxygène. Les atomes dans leurs positions initiales sont représentés par des petits cercles pleins. Les atomes dans leurs positions finales sont représentés par des grands cercles vides. La ligne en pointillés indique la dislocation et les flèches montrent les chemins de déplacement possibles des atomes d'oxygène.

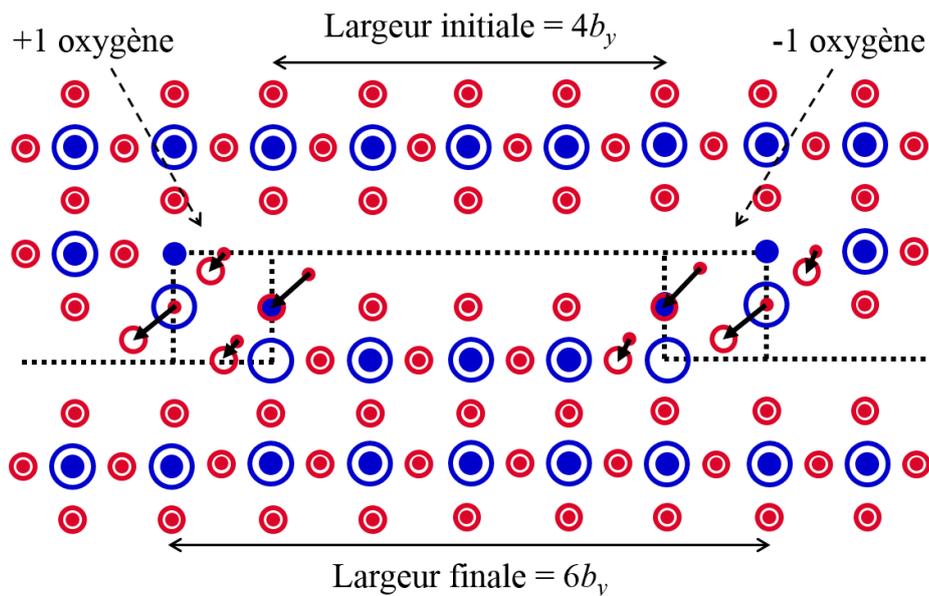


FIGURE 6.8 – Chemins de migration possibles des décrochements non-stœchiométriques représentés dans les plans lacunaires d'uranium et d'oxygène. Les atomes dans leurs positions initiales sont représentés par des petits cercles pleins. Les atomes dans leurs positions finales sont représentés par des grands cercles vides. La ligne en pointillés indique la dislocation et les flèches montrent les chemins de déplacement possibles des atomes d'oxygène.

configurations initiales correspondent à la paire $A_1^+ + A_0^-$ pour la migration du décrochement sur-stœchiométrique et à la paire $A_0^+ + A_1^+$ pour la migration du décrochement sous stœchiométrique. Ce choix de positions nous permet de maintenir la distance minimale entre les décrochements au dessus de $7b_y$ lors de la migration. Nous avons considéré pour chacun de ces décrochements trois chemins de migration entre deux positions A_1 successives suivant les configurations intermédiaires considérées.

Le premier chemin est $A_1 \rightarrow B_1 \rightarrow A_0 \rightarrow B_0 \rightarrow A_1$. Il passe par les trois configurations intermédiaires B_1 , A_0 et B_0 et est donc constitué de 4 sous-chemins. Chacun de ces sous-chemins correspond au déplacement du décrochement sur une distance $0.5b_y$. Nous avons relaxé par mi-

TABEAU 6.4 – Barrières de migration E_{mig}^+ (resp. E_{mig}^-) des décrochements sur-stœchiométrique (resp. sous-stœchiométrique) pour la migration totale $A_1 \rightarrow A_1$ de longueur $2b_y$ en fonction de la décomposition de chacun des trois chemins considérés ($A_1 \rightarrow B_1 \rightarrow A_0 \rightarrow B_0 \rightarrow A_1$, $A_1 \rightarrow A_0 \rightarrow A_1$ et $A_1 \rightarrow A_1$). Les chemins d'énergie minimale pour les deux décrochements, ainsi que leur barrière de migration respectives, sont indiqués en gras.

	Chemin 1				Chemin 2		Chemin 3
Sous-chemin	$A_1 \rightarrow B_1$	$B_1 \rightarrow A_0$	$A_0 \rightarrow B_0$	$B_0 \rightarrow A_1$	$A_1 \rightarrow A_0$	$A_0 \rightarrow A_1$	$A_1 \rightarrow A_1$
Longueur	$0.5b_y$	$0.5b_y$	$0.5b_y$	$0.5b_y$	b_y	b_y	$2b_y$
Images NEB	24	24	24	24	48	48	96
E_{mig}^+ (eV)	0,69	0,66	0,93	0,65	0,78	0,65	0,91
E_{mig}^- (eV)	0,53	0,38	0,57	0,67	0,45	0,60	0,63

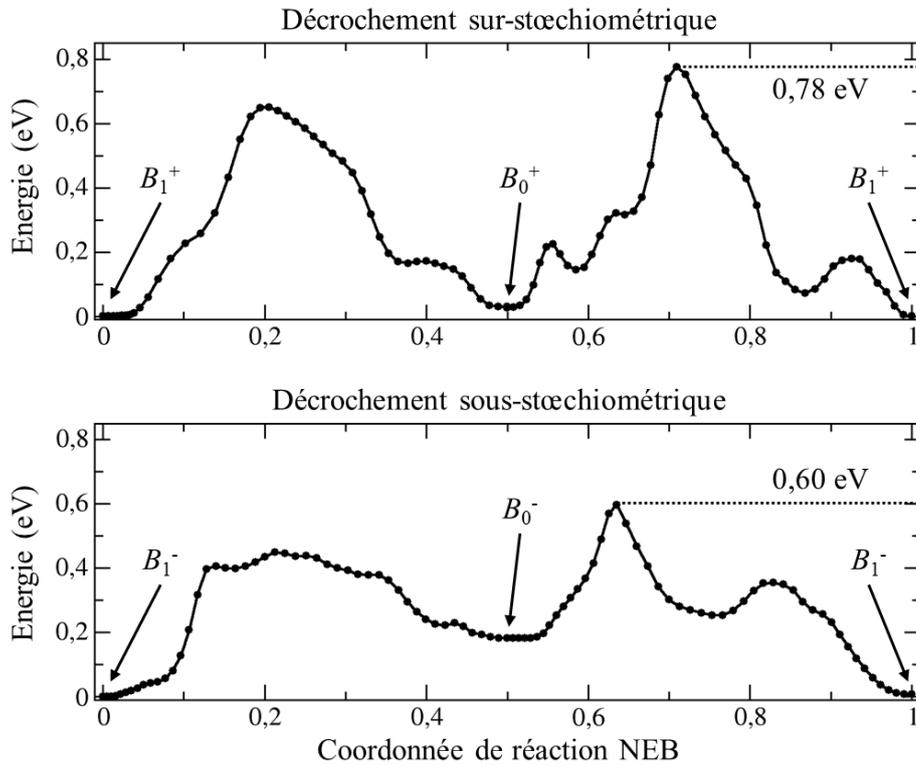


FIGURE 6.9 – Énergie de migration des décrochements sur-stœchiométrique (en haut) et sous-stœchiométrique (en bas) selon les chemins $B_1 \rightarrow B_0 \rightarrow B_1$ en fonction de la coordonnée de réaction de la NEB.

nimisation d'énergie les configurations intermédiaires et avons effectué une NEB avec 24 images interpolées linéairement sur chaque sous-chemin.

Le second chemin est $A_1 \rightarrow A_0 \rightarrow A_1$. Il passe par la configuration intermédiaire A_0 et est donc constitué de deux sous-chemins. Le décrochement se déplace sur une distance b_y sur chaque sous-chemin. La configuration intermédiaire est relaxée et une NEB est effectuée avec 48 images interpolées linéairement sur $A_1 \rightarrow A_0$ et $A_0 \rightarrow A_1$.

Le troisième chemin est le déplacement direct $A_1 \rightarrow A_1$ du décrochement sur une longueur de $2b$. Ce chemin est interpolé linéairement sur 96 images pour effectuer une NEB. Les trois chemins, nommés chemins 1, 2 et 3 sont décrits dans le tableau 6.4.

Réaliser des NEBs sur des boîtes contenant autant d'atomes (120000) avec le potentiel SMTB-Q est coûteux en temps de calcul. Comme nous avons pu le voir dans la section 3.3.1, une grande

partie du temps de calcul est du à l'équilibration des charges. Pour accélérer la convergence des calculs NEB, nous avons alors procédé en deux étapes. Nous avons réalisé une première relaxation NEB sans équilibration des charges jusqu'à ce que le chemin et l'énergie convergent (1500 pas de minimisation d'énergie FIRE). L'équilibration des charges est alors autorisée de nouveau sur 75 pas supplémentaires. Nous vérifions alors la convergence de la relaxation d'énergie à la fin du calcul.

Les barrières d'énergie obtenues sur chaque partie de chaque chemin sont présentées dans le tableau 6.4. Pour un chemin complet, la barrière d'énergie est le maximum des barrières sur chacun de ses sous-chemins. Les barrières de migration du décrochement sur-stœchiométrique valent alors respectivement 0,93 eV, 0,78 eV et 0,91 eV pour les chemins 1,2 et 3. Pour la migration du décrochement sous-stœchiométrique, ces barrières valent respectivement 0,67 eV, 0,60 eV et 0,63 eV. Pour les deux décrochements, nous observons donc que la barrière de migration est la plus faible sur le chemin 2 correspondant au déplacement $A_1 \rightarrow A_0 \rightarrow A_1$. Ces deux chemins de migration sont présentés sur la figure 6.9 en fonction de la coordonnée de réaction calculée par la NEB. Nous pouvons voir que les deux présentent plusieurs minima et maxima locaux. Seul le minimum local à la coordonnée de réaction 0,5 est fixé par la méthode de calcul considérée. Nous avons pu observer dans la section 6.1.2 plusieurs configurations métastables de décrochements. On peut ainsi s'attendre à obtenir un profil aussi accidenté car la NEB tend localement à faire relaxer les configurations vers des états métastables.

Ainsi, les énergies de migration des décrochements sur- et sous-stœchiométriques valent respectivement 0,8 eV et 0,6 eV. Nous pouvons noter que ces énergies sont inférieures aux enthalpies de germination des décrochements isolés mais ne sont pas négligeables. Ce point nous indique que la barrière de migration des décrochements doit être considérée pour modéliser le mécanisme de glissement des dislocations.

Résumé

Nous avons étudié dans cette partie les décrochements sur les dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ à température et à contrainte nulle dans l'objectif d'obtenir les valeurs des propriétés nécessaires à la modélisation du mouvement des dislocations sous contrainte. Nous avons dans un premier temps étudié géométriquement la structure des décrochements et avons notamment montré qu'ils pouvaient être non-stœchiométriques, c'est à dire porter une lacune ou un interstitiel d'oxygène. Pour chacune de ces stœchiométries, nous avons envisagé 4 configurations possibles de paires de décrochement. Nous avons modélisé différentes paires constituées soit de deux décrochements stœchiométriques, soit d'un décrochement sur-stœchiométrique et d'un autre sous-stœchiométrique (cette dernière est nommée paire non-stœchiométrique) et nous calculons leurs énergies pour différentes largeurs de paires. Nous avons trouvé que les paires non-stœchiométriques sont toujours plus stables que les paires stœchiométriques et avons déduit la structure la plus stable de paire de décrochements. Nous avons calculé l'énergie d'interaction entre décrochements afin de déterminer l'enthalpie de germination de deux décrochements isolés. Nous avons obtenu l'énergie d'interaction élastique par la théorie de l'élasticité linéaire anisotrope et avons montré que les interactions électrostatiques entre décrochements sont négligeables. Cette enthalpie de deux décrochements isolés est égale à 2,1 eV. Nous étudions ensuite la migration des décrochements sur- et sous-stœchiométriques par méthode NEB. Différents chemins sont considérés pour une migration de longueur $2b_y$, impliquant aucune, une ou trois configurations intermédiaires métastables. Nous obtenons alors que les barrières de migration des décrochements sur- et sous-stœchiométriques valent respectivement 0,8 eV et 0,6 eV. Ces derniers résultats montrent que la migration des décrochements n'est pas un phénomène négligeable thermiquement vis-à-vis de la formation de paires et doit donc être pris en compte dans la modélisation du glissement des dislocations en température.

Summary

We studied in this section kinks on $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ edge dislocation at zero temperature and stress in order to get the values for necessary properties to model the glide of dislocations in the next section. We firstly geometrically derived several kink structures, and found that they can be non-stoichiometric, which means that they can have an oxygen interstitial or vacancy. For each possible stoichiometry, we considered 4 kink configurations. We modelled various kink pairs made of two stoichiometric kinks or of one hyper- and one hypo-stoichiometric kinks (we call the later non-stoichiometric pair) and computed their energy for various kink pair widths. We found that non-stoichiometric pairs are always more stable than stoichiometric ones and we deduced the most stable kink pair structure. We derived the interaction energy between kinks to compute the enthalpy of two isolated kinks. We derived the elastic interaction energy with anisotropic linear elasticity theory and showed that electrostatic interaction energy is negligible. This enthalpy of two isolated kinks is thus equal to 2.1 eV. Then, we studied hyper- and hypo-stoichiometric kink migrations with NEB calculations. Various paths for a $2b_y$ length are considered, which have zero, one or three intermediate metastable kink configurations. We found that the migration barrier for hyper- and hypo-stoichiometric kinks is respectively equal to 0.8 eV and 0.6 eV. These last results show that the migration is not a thermally negligible phenomenon compared to kink pair formation and thus have to be considered to model the glide of dislocations at finite temperature.

6.2 Glissement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochements

A partir des résultats obtenus dans la section précédente, nous sommes désormais capable d'établir et de paramétrer un modèle pour décrire le glissement des dislocations par un mécanisme de germination et de croissance de paires de décrochements. Ce modèle se base sur l'expression de l'énergie d'une paire de décrochements en fonction de l'enthalpie des deux décrochements isolés et de leur énergie d'interaction élastique dépendant de la distance entre décrochements. Nous avons vérifié dans la section 6.1.3 qu'une telle décomposition était valable (voir figure 6.6).

6.2.1 Modélisation de l'enthalpie de formation d'une paire de décrochements

Plusieurs modèles existent dans la littérature pour décrire le mouvement d'une dislocation par le biais de décrochements [177; 183]. Nous choisissons d'utiliser un modèle d'interaction élastique développé par Koizumi *et al.* [176], car ce modèle a été utilisé récemment pour modéliser la plasticité dans des matériaux relativement proche de UO_2 , les oxydes MgO [184] et $MgSiO_3$ [185]. Ce modèle permet de déterminer l'enthalpie de germination d'une paire de décrochements de taille critique en fonction de la contrainte appliquée. Nous définirons cette notion dans la section suivante, et nous nous contentons dans cette section de calculer l'enthalpie de germination d'une paire de décrochements isolée en fonction de sa largeur et de sa hauteur.

Nous considérons dans notre étude la version la plus simple de ce modèle, celle établie pour des paires de décrochements rectangulaires, telle que représentée schématiquement sur la figure 6.1. Nous avons pu observer dans la section précédente que les décrochements adoptaient une forme rectangulaire (voir figure 6.4). Enfin, nous étudions comme dans la section précédente la germination de paires de décrochements sur des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ (on rappelle que $\{100\}$ est le plan de glissement principal).

Nous considérons la présence d'un décrochement de largeur w et de hauteur h sur une dislocation droite infinie, tel que représenté sur la figure 6.1. Nous notons x_0 la position d'équilibre de la dislocation droite à une contrainte appliquée τ à proximité du fond de vallée de Peierls. Cette position est décrite relativement à la position de la dislocation droite infinie au fond de cette vallée de Peierls, fixée à 0. La variation d'enthalpie ΔH en fonction de h et w à la contrainte appliquée τ entre la dislocation décrochée et la dislocation droite peut se décomposer sous la forme :

$$\Delta H(h, w) = \Delta P(h, w) + \Delta E(h, w) + W(h, w) \quad (6.8)$$

Dans cette expression, ΔP est la variation d'énergie de Peierls de la dislocation, ΔE la variation d'énergie d'interaction élastique et W est le travail de la contrainte appliquée.

L'énergie de Peierls se calcule en intégrant le potentiel de Peierls le long de la ligne de dislocation. La variation d'énergie de Peierls de la dislocation en présence du double décrochement s'exprimera donc par la formule suivante :

$$\Delta P(h, w) = 2 \int_{x_0}^{x_0+h} V_P(x) dx + w [V_P(x_0 + h) - V_P(x_0)] \quad (6.9)$$

Le potentiel de Peierls V_P doit être déterminé pour pouvoir calculer ce terme. Nous savons déjà que la dérivée maximale du potentiel de Peierls doit être égale à $\tau_P b$, ou τ_P est la contrainte de Peierls. Nous avons déterminé celle-ci dans la section 5.1 en cisillant des dislocations droites à 0K. Elle vaut 3,9 GPa. Nous avons également tenté de déterminer le potentiel de Peierls dans la section 5.2 en calculant la variation d'énergie de la dislocation droite au cours de son glissement à contrainte nulle, mais n'avons pas obtenu un potentiel en accord avec la contrainte de Peierls de 3,9 GPa. Nous supposons alors que le potentiel de Peierls est sinusoïdal. Celui-ci est ajusté de sorte

que sa périodicité soit égale à a , que sa dérivée soit nulle en 0 (la position d'une vallée de Peierls) et que sa dérivée maximale soit égale au produit $\tau_P b$. Il est alors donné par l'expression suivante :

$$V_P(x) = \tau_P \frac{ba}{2\pi} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{a} x \right) \quad (6.10)$$

Le travail de la contrainte appliquée W vaut simplement :

$$W(h, w) = -\tau b h w \quad (6.11)$$

Enfin, pour une paire de décrochements rectangulaire à caractère vis sur une dislocation coin, la variation d'énergie d'interaction élastique ΔE est donnée par l'expression suivante selon la théorie de l'élasticité linéaire isotrope [56] :

$$\begin{aligned} \Delta E(h, w) = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[\frac{1}{1-\nu} \left(\sqrt{w^2 + h^2} - w - h + w \log \frac{2w}{w + \sqrt{w^2 + h^2}} \right) \right. \\ \left. - w - \sqrt{w^2 + h^2} - h \log \frac{h + \sqrt{w^2 + h^2}}{w} + h \log \frac{h}{e \rho_c} \right] \end{aligned} \quad (6.12)$$

Dans cette expression, e est le nombre d'Euler. μ est un module de cisaillement isotrope, ν un ratio de Poisson et ρ_c est un rayon de coupure. Ces trois paramètres doivent être fixés afin d'évaluer cette expression.

Nous procédons de la façon suivante pour déterminer les expressions de μ , ν et ρ_c . Nous effectuons d'abord un développement limité de la variation d'enthalpie ΔH à contrainte nulle $\tau = 0$ lorsque $w \rightarrow \infty$. Nous obtenons alors une expression de ΔH avec un terme constant et un terme en $1/w$, que nous identifions ensuite à l'expression de Seeger *et al.* [186] :

$$\Delta H(w) \xrightarrow{w \rightarrow \infty} A - \frac{B}{w} = 2H_k - \frac{\alpha b^2 a^2}{4\pi w} \quad (6.13)$$

Cette expression fait donc intervenir uniquement l'enthalpie de deux décrochements isolés $2H_k$ et la tension de ligne α (en élasticité linéaire anisotrope) de la dislocation coin que nous avons calculées dans la section 6.1.3 pour corriger les enthalpies de doubles décrochements ($2H_k = 2,1$ eV et $\alpha = 18,2$ GPa). Nous calculons donc les expressions de A et B dans la limite du modèle que nous utilisons.

Nous simplifions l'expression de ΔE lorsque $w \rightarrow \infty$ en posant d'abord $X = h/w$. ΔE s'écrit alors comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta E(h, w) = \frac{\mu b^2 w}{2\pi} \left[\frac{1}{1-\nu} \left(\sqrt{1 + X^2} - 1 - X + \log \frac{2}{1 + \sqrt{1 + X^2}} \right) \right. \\ \left. - 1 - \sqrt{1 + X^2} - X \log \left(X + \sqrt{1 + X^2} \right) + X \log \frac{h}{e \rho_c} \right] \end{aligned} \quad (6.14)$$

Ensuite, nous factorisons par w et effectuons un développement limité à l'ordre 2 en X à partir des développements des fonctions usuelles. Nous obtenons alors l'expression suivante :

$$\Delta E(h, w) = \frac{\mu b^2 w}{2\pi} \left[\frac{1}{1-\nu} \left(-X + \frac{X^2}{4} \right) + X \log \frac{h}{e \rho_c} - \frac{X^2}{2} + \mathcal{O}(X^3) \right] \quad (6.15)$$

Lorsque $w \rightarrow \infty$, nous avons également $h \rightarrow a$. Puisque la contrainte appliquée est nulle, nous avons alors $x_0 = 0$. Le deuxième terme de l'expression de ΔP de l'équation 6.9 est alors nul (dans le cas contraire ΔH divergerait). Autrement dit la partie de la dislocation à l'intérieur de la paire occupe le fond de la vallée de Peierls dans la limite des décrochements distants. Nous aboutissons finalement à l'expression suivante pour la limite de ΔH :

$$\Delta H(h, w) = 2 \int_0^a V_P(x) dx + \frac{\mu b^2 a}{2\pi} \left[\log \frac{a}{e \rho_c} - \frac{1}{1-\nu} \right] - \frac{\mu b^2 a^2}{8\pi w} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \quad (6.16)$$

A partir des équations 6.13 et 6.16, nous obtenons alors les deux expressions suivantes :

$$2H_k = \frac{a^2 b \tau_p}{\pi} + \frac{\mu b^2 a}{2\pi} \left[\log \frac{a}{e \rho_c} - \frac{1}{1-\nu} \right] \quad (6.17)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \mu \frac{1-2\nu}{1-\nu} \quad (6.18)$$

Il nous manque néanmoins une équation pour identifier les trois paramètres ρ_c , μ et ν . On peut noter que μ et ν sont généralement identifiés à partir des pré-facteurs logarithmiques K des dislocations coin et vis. K_{coin} et K_{vis} sont donnés en élasticité linéaire isotrope par les relations $K_{\text{coin}} = \mu/(1-\nu)$ et $K_{\text{vis}} = \mu$. Dans notre cas, nous les avons calculé à partir de $K_{\text{coin}} = 119,5$ GPa et de la tension de ligne anisotrope des dislocations coin α_{aniso} dans l'objectif de modéliser correctement les dislocations coin dans un matériau anisotrope en élasticité linéaire isotrope. Nous obtenons alors $\mu = 78,2$ GPa et $\nu = 0,346$. Le module de cisaillement que nous obtenons ($\mu = 78,2$ GPa) est alors différent du pré-facteur logarithmique de la dislocation vis ($K_{\text{vis}} = 94,1$). Ainsi, notre expression ne permettra pas de modéliser par exemple des décrochements coin sur des dislocations vis avec ce jeu de paramètres. Enfin, l'équation 6.17 nous permet de calculer le rayon de coupure. Nous obtenons alors $\rho_c = 0,0549b$.

Avec ces valeurs pour ρ_c , μ et ν , nous sommes désormais capable d'évaluer l'enthalpie de formation d'une paire de décrochements quelle que soit sa largeur et sa hauteur. Nous l'utilisons dans la section suivante pour calculer l'enthalpie critique de germination d'une paire à une contrainte appliquée donnée.

6.2.2 Taille critique d'une paire de décrochements isolée sous contrainte

A contrainte nulle, l'enthalpie de formation d'une paire de décrochements isolée est une fonction croissante de sa largeur w , convergeant asymptotiquement vers l'enthalpie de formation de 2 décrochements isolés $2H_k$. Celle-ci est représentée sur la figure 6.10 en trait rouge en pointillés.

Nous considérons dorénavant que l'on applique une contrainte externe de cisaillement τ . Le travail de cette contrainte, donnée par l'expression 6.11 va alors faire diminuer l'enthalpie de germination du double décrochement. La variation d'enthalpie de la ligne de dislocation sera toujours une fonction croissante de la largeur w à faible largeur. Elle atteint alors un maximum pour

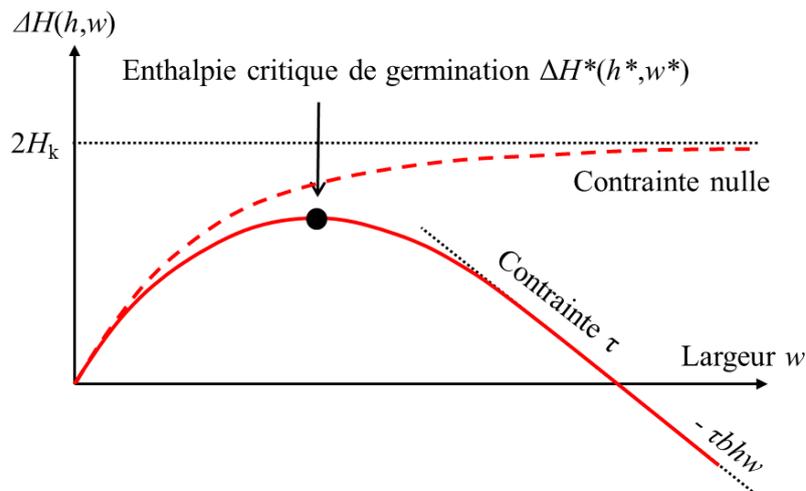


FIGURE 6.10 – Schéma de l'enthalpie de germination d'une paire de décrochements avec (trait plein rouge) et sans contrainte appliquée (trait en pointillés rouge) en fonction de sa largeur w . Les asymptotes de ces deux fonctions sont indiquées en traits pointillés noirs. $2H_k$ désigne l'enthalpie de germination de deux décrochements isolés.

une certaine largeur w^* et pour une certaine hauteur h^* , le couple (h^*, w^*) sera alors un point col de l'enthalpie $\Delta H(h, w)$. h^* et w^* sont alors la hauteur et la largeur critique du décrochement. A des largeurs supérieures à w^* , l'enthalpie sera alors une fonction décroissante de la largeur w et donc la paire de décrochements pourra s'étendre sur toute la longueur de la dislocation en faisant baisser son énergie de ligne grâce au travail négatif de la contrainte appliquée. La forme prise par l'enthalpie en fonction de w est alors présentée en trait rouge plein sur la figure 6.10.

Nous pouvons ainsi déterminer à une contrainte appliquée donnée la forme qu'un décrochement doit prendre pour pouvoir faire basculer la position de la dislocation d'une vallée de Peierls à la suivante. L'enthalpie critique de ce décrochement particulier $\Delta H^*(\tau)$ est alors le paramètre énergétique pertinent pour décrire le mouvement de la dislocation. Cette enthalpie critique peut être calculée en cherchant les points cols de $\Delta H(h, w)$, donnant par ailleurs la forme critique du décrochement (h^*, w^*) .

Nous déterminons l'enthalpie critique de germination et la forme des décrochements de taille critique en évaluant l'expression 6.12 pour des contraintes appliquées τ allant jusqu'à $0,15\tau_p$. L'évolution de l'enthalpie critique $\Delta H^*(\tau)$ est représentée sur la figure 6.11.a. (points) et la forme $h^*(w^*)$ des paires de décrochements de taille critique est représentée sur la figure 6.11.b.

On peut voir que l'enthalpie critique décroît rapidement de 2,1 eV à contrainte nulle jusqu'à 0,7 eV. à $0,15\tau_p$. A faible contrainte, la largeur des paires de taille critique tend vers l'infini et leur hauteur tends vers a . A forte contrainte la largeur et la hauteur diminuent jusqu'à atteindre $w^* = 3,5b$ et $h^* = 0,8a$ à $0,15\tau_p$. L'enthalpie critique est alors ajustée avec une loi de Kocks [187] de paramètres p et q donnée ci-dessous :

$$\Delta H^*(\tau) = 2H_k \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_p} \right)^p \right)^q \quad (6.19)$$

Nous obtenons $p = 0,565$ et $q = 2,53$.

Nous comparons également l'enthalpie que nous obtenons avec celle que l'on peut déduire du modèle de Seeger [186], valable aux grandes largeurs de décrochements w et ne dépendant pas du potentiel de Peierls. Selon ce modèle, l'enthalpie de germination d'une paire de décrochements de largeur w est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H(w) = 2H_k - \frac{\alpha b^2 a^2}{4\pi w} - \tau b a w \quad (6.20)$$

La largeur d'un décrochement de taille critique w^* est alors simplement le maximum de la fonction $\Delta H(w)$. En évaluant cette fonction en w^* , nous obtenons alors l'expression de l'enthalpie

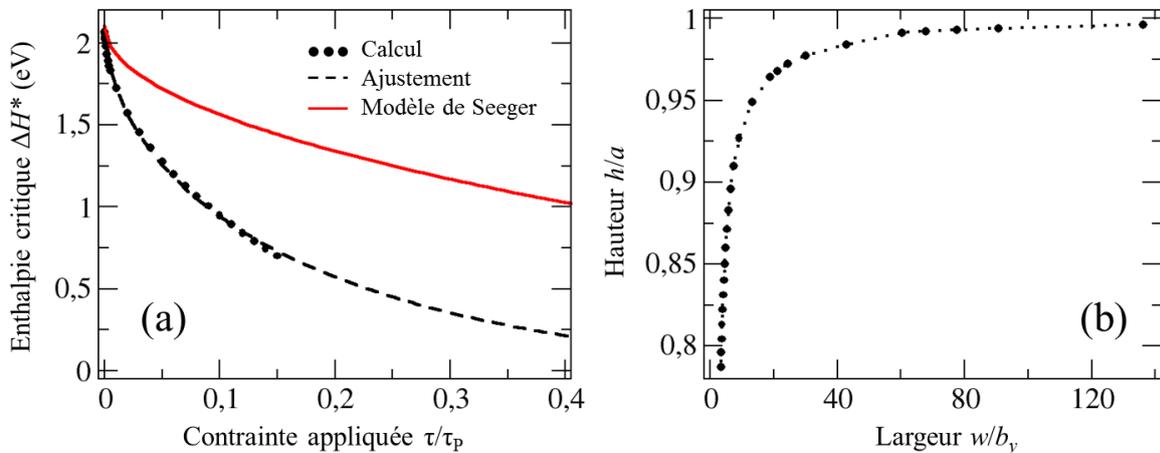


FIGURE 6.11 – Sous-figure a : enthalpie critique ΔH^* en fonction de la contrainte appliquée τ . Cette enthalpie est calculée par l'équation 6.12 (points), ajustée par une loi de Kocks [187] (trait plein noir) et calculée par le modèle de Seeger [186] (trait plein rouge). Sous-figure b : forme d'une paire de décrochements de taille critique $h^*(w^*)$.

critique en fonction de la contrainte appliquée :

$$\Delta H^*(\tau) = 2H_k - 2\sqrt{\frac{\alpha b^3 a^3 \tau}{4\pi}} \quad (6.21)$$

Cette enthalpie critique obtenue suivant le modèle de Seeger est tracée sur la figure 6.11.a en rouge. On peut voir que celle-ci diffère de l'enthalpie critique calculée précédemment même aux faibles contraintes. Si la limite à contrainte nulle est toujours égale à $2H_k$, à la contrainte de $0,025\tau_p$, soit environ 100 MPa, elle vaut 1,8 eV selon le modèle de Seeger et 1,5 eV avec le modèle paramétré dans la section précédente. À $\tau = 0,15\tau_p$, l'enthalpie varie du simple au double suivant le modèle (1,4 eV avec le modèle de Seeger et 0,7 eV avec le modèle que nous utilisons).

Cette enthalpie critique de germination va nous permettre dans la section suivante de décrire le mouvement des dislocations sous contrainte et en température en calculant leur vitesse de glissement.

6.2.3 Établissement d'une loi de vitesse des dislocations

Nous calculons dans cette section la vitesse v des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle\{100\}$ en fonction de la contrainte appliquée et de la température. Nous supposons le glissement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochements. Nous prenons en compte 3 éléments dans ce calcul de vitesse. Ceux-ci sont représentés sur la figure 6.12. Tout d'abord nous supposons que la mobilité des dislocations est gouvernée par l'enthalpie de germination d'un décrochement de taille critique. Elle correspond au maximum de l'enthalpie d'un décrochement de largeur w , représenté en noir sur la figure 6.12. Ensuite, nous considérons la barrière énergétique de migration d'un décrochement, venant s'ajouter à l'enthalpie de formation de la paire, représentée en rouge sur la figure 6.12. Nous prenons aussi en compte la probabilité qu'un décrochement ayant atteint sa taille critique baisse son énergie (alors maximale) en diminuant plutôt qu'en augmentant sa largeur. Ce phénomène est représenté en vert sur la figure 6.12. Cette probabilité est donnée par le facteur de Zeldovitch que nous décrivons plus loin dans cette section.

La vitesse des dislocations $v(T, \tau)$ est donnée en fonction de la température T et de la contrainte appliquée τ par l'expression suivante :

$$v(T, \tau) = a N \beta(T) Z(T, \tau) \exp\left(\frac{-\Delta H^*(\tau)}{k_B T}\right) \quad (6.22)$$

Le terme exponentiel à la fin de cette expression donne la probabilité de former une paire de décrochements de taille critique sur la dislocation. Il dépend bien sûr de l'enthalpie de germination ΔH^* d'une telle paire de décrochements (que nous avons calculé dans la section précédente), de la température T et de la constante de Boltzmann k_B . Nous utilisons dans ce calcul la

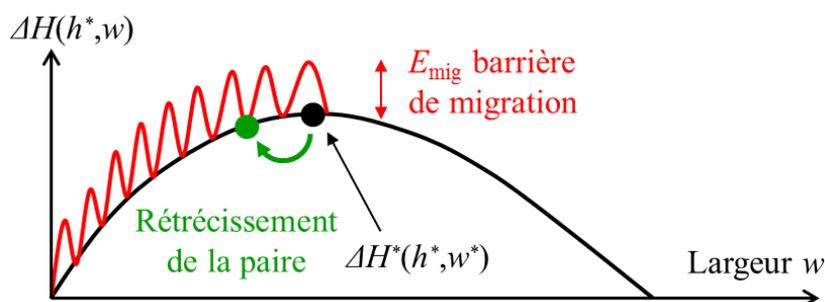


FIGURE 6.12 – Représentation de l'enthalpie critique de germination ΔH^* (point en noir), de la barrière de migration (en rouge) et du facteur de Zeldovitch des paires de décrochements à partir de la courbe de l'enthalpie d'une paire de décrochements ΔH en fonction de sa largeur w .

valeur de l'enthalpie critique ajustée par la loi de Kocks 6.19. Cette expression reste valide tant que l'enthalpie de germination est supérieure à l'énergie correspondant à une activation thermique ($\sim \Delta H^* > k_B T$), donc dans une gamme de température où le mouvement de la dislocation est thermiquement activé. A des températures supérieures à cette limite, la mobilité des dislocations dans leur plan de glissement ne sera plus gouverné par la germination et croissance de paires de décrochements mais par l'interaction de la dislocation avec les phonons du cristal [56]. Dans la gamme de contrainte appliquée qui nous intéresse (correspondant aux contraintes critiques de glissement observées expérimentalement, soit de l'ordre de 100 MPa), l'enthalpie critique est de l'ordre de 1 à 2 eV, donc ce régime athermique ne peut être atteint.

N , le nombre de sites de germination d'une paire de décrochements est égal à L/a , où L est la longueur de la dislocation. Nous prenons $L = \rho^{-1/2}$, avec ρ la densité de dislocations, que nous prenons égale à 10^{13} m^{-2} d'après les mesures expérimentales de Yust & MacHargue [2]. On peut noter que cette expression du nombre de sites de germination N est valide dans le régime de germination et de croissance de paires de décrochements, c'est à dire lorsque le taux de germination est suffisamment faible pour qu'une paire de décrochements puisse croître sur toute la longueur de ligne de la dislocation avant qu'une autre paire ne soit formée (le temps caractéristique de germination est bien plus élevé que le temps caractéristique de croissance). C'est le cas dans notre étude, puisque les enthalpies de formation sont élevées, de l'ordre de l'électron-volt. Dans le cas contraire, correspondant au régime de collision de décrochements, il faudrait remplacer L par la distance moyenne entre deux paires de décrochements sur la ligne [56], alors inférieure à la longueur totale de la ligne.

$\beta(T)$ est la fréquence de croissance de la paire de décrochements de taille critique. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\beta(T) = \nu_D \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{k_B T}\right) \quad (6.23)$$

où ν_D est pris égal à la fréquence de Debye. Elle est égale à $1,25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [182] dans UO_2 . E_{mig} est la barrière de migration des décrochements. Nous la prenons égale à la plus faible valeur que nous avons calculée dans la section 6.1.4, soit $E_{\text{mig}} = 0,60 \text{ eV}$ (pour les décrochements sous-stœchiométriques).

Le terme $Z(T, \tau)$ dans l'équation 6.22 est le facteur de Zeldovitch, caractérisant la probabilité qu'un décrochement de taille critique a de diminuer plutôt que d'augmenter de taille. Ce facteur dépend de la dérivée seconde de l'enthalpie d'une paire de décrochements par rapport à sa largeur w :

$$Z(T, \tau) = \sqrt{-\frac{b_y^2}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta H}{\partial w^2} \Big|_{w^*}} \quad (6.24)$$

où b_y est la distance entre deux positions stables consécutives d'un décrochement égale à la norme du vecteur de Burgers b (voir figure 6.1 au début de ce chapitre). La dérivée seconde de ΔH par rapport à w doit être calculée pour un décrochement de forme critique (w^*, h^*). Nous l'évaluons alors en ajustant la fonction $w \rightarrow \Delta H(w, h^*(w))$ par un polynôme de degré 3. Nous calculons les valeurs de cette dérivée seconde pour des contraintes inférieures à $0,15\tau_p$ puis ajustons la donnée de cette dérivée en fonction de la contrainte par un polynôme de degré 4 pour pouvoir l'évaluer par la suite quelle que soit la contrainte.

Enfin, le pré-facteur a de la loi de vitesse des dislocations 6.22 est la distance entre deux vallées de Peierls consécutives. Ce terme transforme la fréquence de germination de paires de décrochements de taille critique en une vitesse de dislocations.

La vitesse des dislocations calculée est tracée sur la figure 6.13 en fonction de la contrainte appliquée et de la température. L'intervalle de contrainte et de température (le rectangle en gris sur la figure) correspond au domaine dans lequel les tests de déformation ont été effectués. Dans ce domaine, les vitesses de dislocations que nous calculons sont comprises entre 10^{-6} m.s^{-1} et 10^{-1} m.s^{-1} .

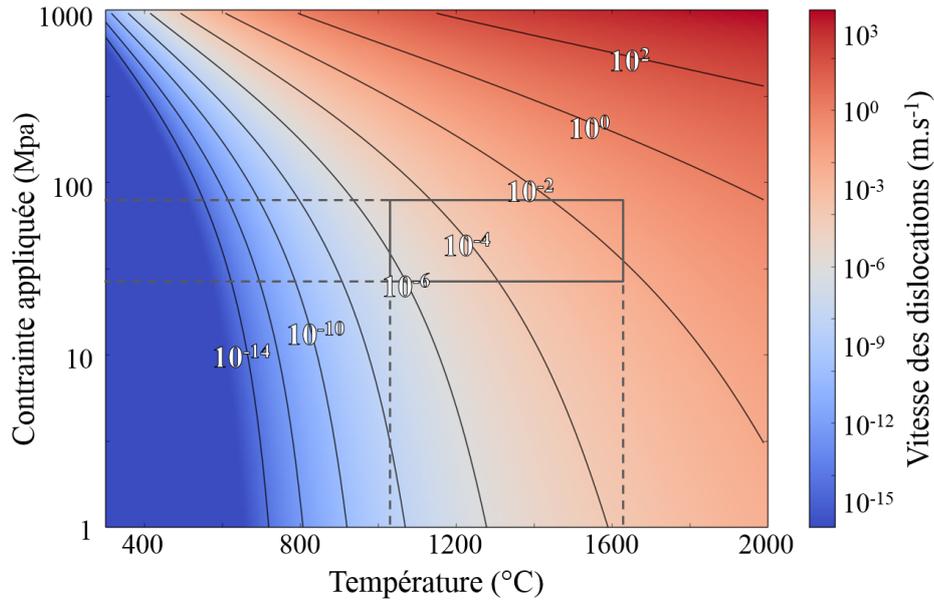


FIGURE 6.13 – Carte de vitesse de dislocations en fonction de la température et de la contrainte appliquée (carte de couleur et courbes d'iso-vitesse). L'intervalle de température et de contrainte des vitesses expérimentales est représenté en gris.

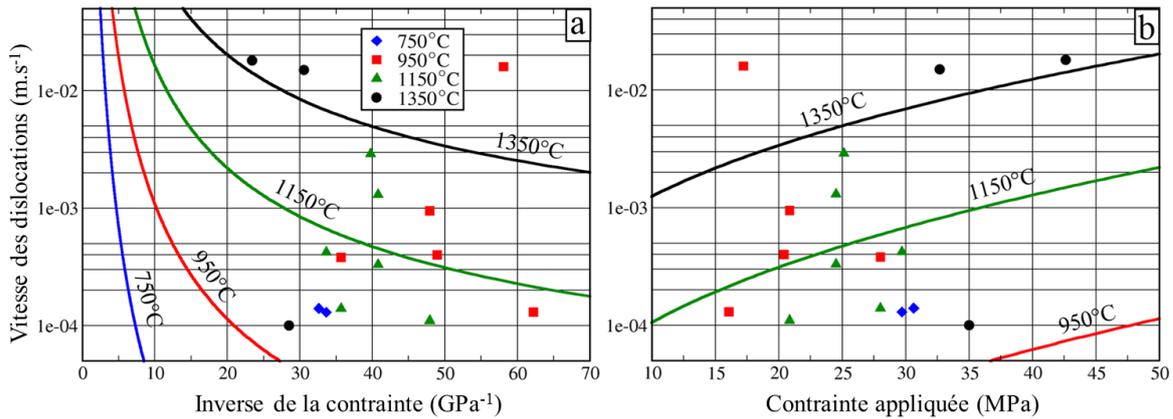


FIGURE 6.14 – Vitesses des dislocations à 750°C, 950°C, 1150°C et 1350°C en fonction de l'inverse de la contrainte appliquée (sous-figure (a) à gauche) et de la contrainte (sous-figure (b) à droite). Les lignes correspondent aux vitesses calculées et les points aux vitesses expérimentales extraites de la figure 22 des travaux de Yust & MacHargue [2].

Les vitesses obtenues par Yust & MacHargue [2] à partir de leurs CRSS expérimentales sont tracées sur la figure 6.14 et comparées à nos vitesses en fonction de la contrainte aux quatre températures des mesures expérimentales. Nous pouvons voir sur cette seconde figure que notre modèle sous-estime les vitesses des dislocations expérimentales à 750°C et 950°C et fournit des résultats dans le même ordre de grandeur à des températures plus élevées (1150°C et 1350°C).

Nous ne développons pas plus en avant la comparaison de nos résultats à ces données, car les vitesses des dislocations ne sont estimées que sommairement expérimentalement. En effet, celles-ci sont calculées grâce à la loi d'Orowan à partir de la densité de dislocations, elle-même obtenue à partir de clichés en microscopie d'échantillons déformés. Cette densité n'est pas déterminée précisément à cause de la complexité des microstructures de dislocations observées par Yust & MacHargue. Nous concentrons la suite de notre discussion comparative entre nos résultats et les données expérimentales en calculant la contrainte critique de cisaillement résolue dans le plan de glissement des dislocations dans la section suivante.

6.2.4 Contrainte critique de cisaillement résolue dans le plan de glissement principal

La contrainte critique de cisaillement résolue dans le plan de glissement principal $\{100\}$ τ^{CRSS} est calculée en fonction de la température à partir des vitesses de dislocations calculées par l'équation 6.22. Nous obtenons la CRSS en inversant la loi d'Orowan donnée ci-dessous à une température donnée :

$$\dot{\epsilon} = \rho b v(T, \tau^{CRSS}) \quad (6.25)$$

où $\dot{\epsilon}$ est le taux de déformation appliqué. On rappelle que ρ est la densité de dislocations, fixée à 10^{13} m^{-2} d'après les données expérimentales disponibles de Yust & MacHargue [2]. Pour évaluer cette relation, nous fixons ce taux de déformation à $0,0025 \text{ s}^{-1}$, toujours d'après les études de Yust & MacHargue [2].

La contrainte de cisaillement critique ainsi évaluée est tracée en fonction de la température sur la figure 6.15. Nous la comparons sur cette figure aux données expérimentales de Lefebvre [3] (deux séries de données, réalisées sur des échantillons cylindriques ou parallélépipédiques), de Yust & MacHargue [2] et de Keller *et al.* [63]. Pour ces derniers travaux, nous avons choisi les mesures expérimentales pour lesquelles l'oxyde déformé est presque stœchiométrique (UO_{2+x} à $x = 10^{-4}$) et lorsque des traces de glissement dans les plans $\{100\}$ sont observées sous déformation (expériences à haute température parmi les essais réalisés par Keller *et al.*). Les intervalles de contrainte pour les données de Yust & MacHargue et de Keller *et al.* correspondent aux valeurs minimales et maximales des contraintes obtenues sur plusieurs échantillons à une température donnée. Enfin, les données sont tracées dans la gamme des températures considérées expérimentalement.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que nous calculons des contraintes critiques de l'ordre de grandeur des contraintes expérimentales à basse température et bien plus faibles que ces dernières à haute température.

Nous rappelons que ce modèle à été paramétré en supposant la formation de paires de décrochements non-stœchiométriques d'enthalpie de formation égale à 2,1 eV lorsque les décro-

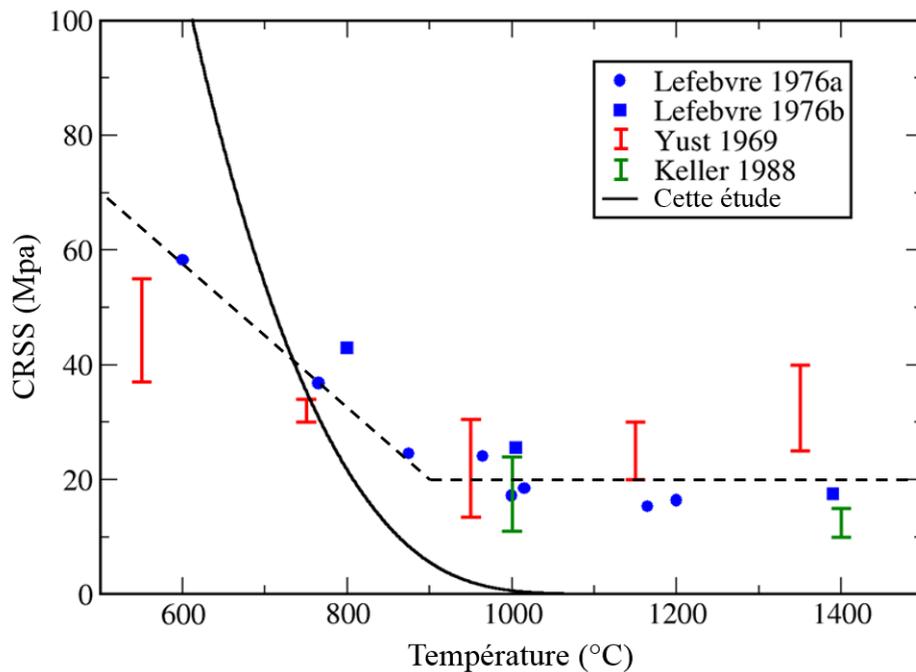


FIGURE 6.15 – Évolution de la contrainte critique résolue dans le plan de glissement dans la gamme de températures expérimentales. Les contraintes critiques de Lefebvre [3], Yust & MacHargue [2] et de Keller *et al.* [63] sont représentées sur la figure. La ligne brisée en pointillés sert de guide pour indiquer la tendance expérimentale.

chements sont isolés. Nous vérifions dans un premier temps lorsque l'on considère des décrochements stœchiométriques (autrement dit en remplaçant la valeur de cette enthalpie par 3,1 eV) que nous obtenons des contraintes critiques bien plus élevées. Nous supposons que la barrière de migration des décrochements reste égale à 0,6 eV, bien que l'on puisse penser d'après l'étude géométrique de la migration des décrochements que cette barrière puisse être deux fois plus élevée (voir section 6.1.4). Pour les paires de décrochements stœchiométriques, la CRSS calculée à 750 °C est égale à 200 MPa. Cette valeur est bien supérieure aux données expérimentales à la même température (voir figure 6.15), contrairement à la valeur de 35 MPa que l'on calcule pour les paires non-stœchiométriques. Ainsi, en considérant des paires non-stœchiométriques à l'enthalpie de formation plus faible que les paires stœchiométriques, la contrainte critique calculée se compare mieux aux CRSS expérimentales.

Ensuite, même si la contrainte critique de glissement à 0K (3,9 GPa) est supérieure de deux ordres de grandeur aux contraintes expérimentales à température finie, le modèle de germination et de croissance de paires de décrochements que nous utilisons montre que cette contrainte décroît énormément avec la température. A tel point que l'on obtient des résultats comparables entre 600 °C et 900 °C : nos contraintes décroissent de 120 MPa à 10 MPa alors que les contraintes expérimentales décroissent de 60 MPa à 30 MPa. A plus basse température (550 °C), d'autres phénomènes tels que la variation de densité de dislocations où un changement du mécanisme de glissement pourrait diminuer la contrainte critique et ainsi expliquer l'écart que nous observons. On peut d'ailleurs noter que dans la limite à basse température et à haute contrainte, le mouvement des dislocations pourra se produire par collision de décrochements (lorsque plusieurs décrochements peuvent germer simultanément sur la ligne de dislocation) [56].

Au delà de 900 °C, les contraintes expérimentales sont plutôt constantes que décroissantes lorsque la température augmente, sauf pour les données de Yust *et al.* qui semblent croissantes. D'après Lefebvre [3], un possible écart à la stœchiométrie peut expliquer l'augmentation de la contrainte au delà de 900 °C pour ce jeu de données. Dans les autres études, le mouvement de la dislocation est alors athermique et se produit à une contrainte aux alentours de 25 MPa. La contrainte critique dans le régime thermiquement activé que nous calculons devient alors négligeable face à cette limite athermique.

Cette remarque montre l'accord de nos résultats avec la température de transition de 900 °C entre les régimes thermique et athermique que l'on peut déduire de la figure 6.15. Si l'on combine le régime thermique que nous modélisons et cette valeur athermique expérimentale de 25 MPa, nous trouvons une température de transition de l'ordre de 800 °C, très proche de la transition expérimentale. Dans notre modèle, cette température de transition est principalement sensible au terme exponentiel de l'équation 6.22, impliquant l'enthalpie de formation de paires de décrochements. Puisque nous reproduisons bien cette température de transition, la valeur d'enthalpie de formation de 2,1 eV que l'on a calculée dans la première partie de ce chapitre est correcte à la vue des résultats expérimentaux.

Au dessus de 900 °C, le mouvement des dislocations n'est plus thermiquement activé et la CRSS ne peut plus alors simplement être reliée à la contrainte critique à appliquer pour mettre en mouvement une seule dislocation. Elle dépend alors de la microstructure des dislocations [188; 189].

Ainsi, le modèle de glissement thermiquement activé de dislocations dans les plans {100} nous permet de calculer des CRSS semblables aux données expérimentales dans la gamme de températures pour laquelle un mécanisme de glissement thermiquement activé peut s'appliquer. Nous pouvons alors supposer que le glissement thermiquement activé de dislocations coin dans les plans {100} est à l'origine de la plasticité dans les monocristaux d' UO_2 entre 600 °C et 900 °C.

6.2.5 Comparaison aux simulations de glissement en température de la littérature

Nous pouvons également comparer nos résultats avec d'autres travaux réalisées en potentiels empiriques. Deux études précédentes, portant sur la simulation de glissement de dislocations en

dynamique moléculaire par Fossati *et al.* [9; 75] et par Lunev *et al.* [10] ont déjà été décrites dans la section 1.2.4 du chapitre bibliographique. Nous revenons sur ces études et les comparons à nos résultats.

Fossati *et al.* ont effectué des essais de cisaillement de dislocations coin en dynamique moléculaire à taux de déformation constant dans les plans de glissement $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Ils obtiennent donc la contrainte critique de glissement dans chacun de ces plans en fonction de la température. Dans leur étude, le glissement s'effectue à plus faible contrainte dans les plans $\{100\}$, en accord avec le comportement expérimental et nos calculs statiques réalisés dans le chapitre 5.

Cependant, les contraintes critiques qu'ils obtiennent en fonction de la température sont bien supérieures aux contraintes expérimentales (de l'ordre de 2 GPa, voir la figure 1.12 de la section 1.2.4 extraite de l'article de Fossati *et al.*). Plusieurs facteurs empêchent d'obtenir des résultats quantitativement comparables aux expériences. Premièrement, les travaux de Fossati *et al.* ont été menés à un taux de déformation constant supérieur de 10 ordres de grandeur aux taux expérimentalement appliqués. Or la limite de déformation plastique dépend de ce taux de déformation [62]. On peut alors s'attendre à ce que le régime thermiquement activé s'étende en dynamique moléculaire jusqu'à des températures élevées avec des taux de déformation aussi importants. Fossati *et al.* observent justement que la CRSS diminue jusqu'à 2000K dans les plans $\{100\}$.

On peut également noter que les paires de décrochements ont des taux de germination très bas à basse contrainte d'après le modèle de germination et de croissance. La formation de telles paires n'est alors pas accessible en MD, car les temps de simulation sont limités à quelques nanosecondes et ne permettent donc pas de simuler des événements rares.

Lunev *et al.* [10] ont plus récemment étudié le mécanisme de glissement des dislocations coin $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$ en dynamique moléculaire par des simulations à contrainte appliquée constante. La méthodologie qu'ils ont utilisée est plus adaptée que celle de Fossati *et al.* et leur permet d'observer la formation de décrochements et de calculer, en fonction de la contrainte, la vitesse des dislocations.

Néanmoins, leurs calculs souffrent des mêmes limitations liées à la longueur des dislocations simulées (environ 10 nm) et au faible temps de simulation. Ces limitations ne leur permettent pas d'observer un mécanisme de germination et de croissance de paires de décrochements qui, d'après nos résultats, se produit à basse température. Leurs simulations de glissement de dislocations sont alors réalisées dans une gamme de contraintes plutôt élevées (50 MPa-1 GPa). Ils observent un régime thermiquement activé par germination et collision de paires de décrochements jusqu'à des températures de l'ordre de 2000K à des contraintes appliquées inférieures à 200 MPa. Ces résultats vont à l'encontre des observations expérimentales et de nos conclusions, qui montrent une transition vers un régime athermique à environ 900°C.

Lunev *et al.* déterminent ensuite la loi vitesse des dislocations en ajustant un modèle à partir de leurs vitesses calculées. Ils obtiennent alors des vitesses allant de 10^{-3} m.s^{-1} à 10^{-1} m.s^{-1} sur la gamme de températures et de contraintes expérimentales que nous représentons sur la figure 6.13. Cet intervalle d'ordre de grandeur de vitesses est comparable à celui que nous obtenons (10^{-6} m.s^{-1} à 10^{-1} m.s^{-1}).

Enfin, bien que leurs calculs en DM ne leur permettent pas de calculer l'enthalpie de formation de deux décrochements isolés, ils l'estiment entre 1 eV et 2 eV. Cette estimation est cohérente avec la valeur de 2,1 eV que nous calculons.

Ainsi, les études précédentes, portant sur le glissement des dislocations en dynamique moléculaire, ne réussissent pas à modéliser correctement le mouvement des dislocations à basse température. En effet, ces études ne peuvent décrire le régime thermiquement activé de germination et croissance de paires de décrochements. Or nous avons montré dans la section précédente que ce régime se produit en dessous de 900°C dans le plan de glissement principal à des faibles contraintes critiques.

Résumé

Nous avons calculé l'enthalpie d'une paire de décrochements isolée de taille quelconque sous contrainte en élasticité linéaire isotrope. Nous avons considéré des décrochements droits et un potentiel de Peierls sinusoïdal reproduisant la contrainte de Peierls calculée précédemment. Nous paramétrons cette énergie de manière à reproduire le pré-facteur logarithmique de la dislocation coin, la tension de ligne de cette dernière calculée en élasticité linéaire anisotrope et l'enthalpie de formation de deux décrochements isolés. Cette enthalpie de paire de taille quelconque nous permet de reproduire dans la limite des décrochements distants les interactions élastiques calculées à l'échelle atomique dans la section précédente. Nous déduisons de ce calcul l'enthalpie de germination d'une paire de décrochements de taille critique, c'est à dire une paire qui a atteint une taille suffisante pour pouvoir croître en faisant diminuer l'énergie de ligne de la dislocation. Nous appelons cette grandeur enthalpie critique. Elle s'exprime en fonction de la contrainte appliquée. Nous avons calculé ensuite la vitesse des dislocations en fonction de la température et de la contrainte appliquée en supposant le glissement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochements critiques. Nous calculons cette vitesse à partir de l'enthalpie critique, mais aussi à partir de la barrière de migration des décrochements calculée précédemment et du facteur de Zeldovitch caractérisant la probabilité de faire rétrécir une paire de taille critique. Nous calculons ensuite la contrainte critique résolue dans le plan de glissement (CRSS) à partir de ces vitesses et de la loi d'Orowan, en fixant une valeur expérimentale pour le taux de déformation. Notre CRSS se compare bien aux données expérimentales à basse température ($< 900^\circ\text{C}$), dans un régime où la CRSS expérimentale diminue avec la température. Nous en déduisons alors que le modèle de glissement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochements que nous avons utilisé permet d'expliquer la plasticité des monocristaux dans la gamme de température où un mécanisme thermiquement activé se produit.

Summary

We derived the enthalpy of an isolated kink pair of variable size under stress using linear isotropic elasticity. We considered straight kinks and a sinusoidal Peierls potential that reproduces the Peierls stress computed previously. This energy is parametrized with the logarithmic pre-factor and anisotropic line tension of the edge dislocation, as well as the enthalpy of two isolated kinks. This enthalpy calculated for straight kink pairs of variable sizes gives the correct elastic interaction we computed previously from atomistic simulations in the case of distant kinks. We deduced from this energy the nucleation enthalpy of kink pairs of critical size, which are pairs that reached a size that let them grow while reducing the line energy of the dislocation. We called it the critical nucleation enthalpy. It is a function of the applied stress. We therefore computed the dislocation velocity as a function of temperature and applied stress supposing that dislocations glide through a nucleation and growth mechanism of critical kink pairs. This velocity is of course computed from the critical nucleation enthalpy, but also from the kink migration barrier we derived previously and the Zeldovitch factor that gives the probability for a critical pair to shrink. The critical resolved shear stress is then computed using these velocities and Orowan's law, taking an experimental value for the strain rate. Our CRSS compares well with the experimental one below 900°C , in the range where the experimental CRSS decreases with the temperature. We conclude that this dislocation glide model built on kink pair nucleation and growth can explain the plasticity in single crystals in the temperature range in which a thermally activated mechanism is involved.

Chapitre 7

Étude de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique

Sommaire

Introduction du chapitre : plasticité et oxyde sur-stœchiométrique	158
7.1 Modélisation des agrégats d'oxygène	160
7.1.1 Formation des différents agrégats d'oxygène à température nulle	160
7.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux et de modélisation	163
7.1.3 Migration des agrégats d'oxygène	166
7.1.4 Caractérisation des agrégats I_5^{CX} en température	169
7.2 Modélisation de la phase U_4O_{9-y}	172
7.2.1 Outils de caractérisation de la phase U_4O_{9-y}	172
7.2.2 Phases U_4O_{9-y} simulées à température nulle	175
7.2.3 Comparaison des structures simulées à la phase expérimentale	178
7.2.4 Évolution de la phase U_4O_{9-y} en température	181
7.3 Étude du diagramme de phase entre UO_2 et U_4O_{9-y}	194
7.3.1 Stabilité de la phase U_4O_{9-y} dans UO_2 à température nulle	194
7.3.2 Structure de la phase UO_{2+x} à haute température	196
7.3.3 Domaine de stabilité de la phase U_4O_9 en stœchiométrie	199
7.3.4 Possibilité de modéliser le diagramme de phase en Monte-Carlo	200
Conclusion du chapitre : description du diagramme de phase à l'échelle atomique . .	203

Introduction du chapitre : plasticité et oxyde sur-stœchiométrique

Nous avons étudié dans les chapitres 4 à 6 la plasticité dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique à l'échelle atomique par le glissement de dislocations. Nous avons pu observer quelques phénomènes particuliers relatifs à une variation locale à la stœchiométrie, tel que l'adoption d'une configuration de cœur riche en oxygène par la dislocation vis lorsqu'elle est soumise à une contrainte de cisaillement dans un plan $\{100\}$ (voir le chapitre 5). Nous avons déduit de cette observation que le glissement de la dislocation se produisait à des contraintes différentes dans l'oxyde stœchiométrique et sur-stœchiométrique. Dans le chapitre 6, nous avons également pu voir que les paires de décrochement sur la dislocation coin $\{100\}$ adoptaient préférentiellement des configurations non-stœchiométriques. Ainsi, bien que nous ayons centré notre étude de la déformation plastique de l' UO_2 à l'oxyde stœchiométrique, nous notons, en accord avec les observations expérimentales, un effet important de la stœchiométrie sur le mouvement des dislocations.

Ainsi, à la vue de ces résultats, nous aurions souhaité poursuivre l'étude de la plasticité en modélisant le mouvement de dislocations dans l'oxyde sur-stœchiométrique. UO_{2+x} a des propriétés particulières que nous avons pu détailler dans la troisième section de la bibliographie. Une étude plus générale des propriétés de l'oxyde non-stœchiométrique est nécessaire avant de se pencher sur l'effet de la sur-stœchiométrie sur la plasticité. Cette étude de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique est donc l'objet de ce chapitre.

Nous avons pu voir dans la section 3 du chapitre bibliographique que l' UO_2 s'oxyde aux conditions usuelles de pression d'oxygène, et que son comportement en conditions sur-stœchiométrique est complexe : des interstitiels d'oxygène se forment et se regroupent en agrégats. La structure de ces agrégats n'est pas tout à fait certaine et dépend de la quantité d'oxygène inséré et de la température. Sur ce sujet, les travaux expérimentaux et de simulation ne parviennent pas à un accord sur la nature précise et la forme de ces agrégats.

De plus, des phases ordonnées dérivées de la structure fluorine et formées d'agrégats d'oxygène ordonnés précipitent dans l' UO_2 , telles que U_4O_9 ou U_3O_7 . Nous rappelons d'ailleurs en figure 7.1 le diagramme de phase de l' UO_2 en condition sur-stœchiométrique obtenu par Higgs *et al.* [33] et déjà présenté dans la section 1.3.1.

Nous rappelons les éléments principaux de ce diagramme que nous discuterons dans ce chapitre. La phase U_4O_{9-y} se forme dans une étroite gamme de stœchiométrie autour du ratio $\text{O}/\text{U} \approx 2,24$ jusqu'à une température de 1400K. Elle est composée d'agrégats d'oxygène appelés cuboctaèdres qui sont ordonnés dans une super-cellule de fluorine. Cette phase est présente sous trois formes : la phase α U_4O_{9-y} à basse température (jusqu'à environ 350K), pour laquelle une faible distorsion rhomboédrique de la maille cubique a pu être observée [87]. La phase β U_4O_{9-y} (jusqu'à 825K environ) et la phase γ U_4O_{9-y} à plus haute température sont cubiques mais diffèrent d'un point de vue macroscopique par leur paramètre de maille, ce qui peut être lié à l'échelle atomique à une variation de la forme des cuboctaèdres formant ces phases [7].

Les phases UO_2 et U_4O_{9-y} coexistent à basse température entre $2,0 < \text{O}/\text{U} < 2,24$. Dans cette gamme de stœchiométrie, une phase désordonnée UO_{2+x} est présente à haute température et est constitué d'agrégats d'oxygène ne présentant aucun ordre à longue portée. La nature des agrégats d'oxygène n'est pas certaine. Les travaux expérimentaux font état d'agrégats dits "de Willis" ou de cuboctaèdres. Les calculs de structure électronique contredisent ces résultats, et prédisent que les défauts de Willis sont instables et que d'autres agrégats notés " I_4^{X} " sont plus stables que les cuboctaèdres [43; 90].

Ensuite la ligne de transition entre la zone de stabilité de la phase UO_{2+x} à haute température et celle de coexistence des phase UO_2 et U_4O_{9-y} à basse température présente une rupture de pente aux alentours d'un ratio $\text{O}/\text{U} \approx 2,14$ dont l'origine n'est pas connue.

Nous apportons dans ce chapitre quelques éclaircissements par des simulations à l'échelle atomique avec le potentiel empirique SMTB-Q [14; 15] et le logiciel LAMMPS pour la dynamique

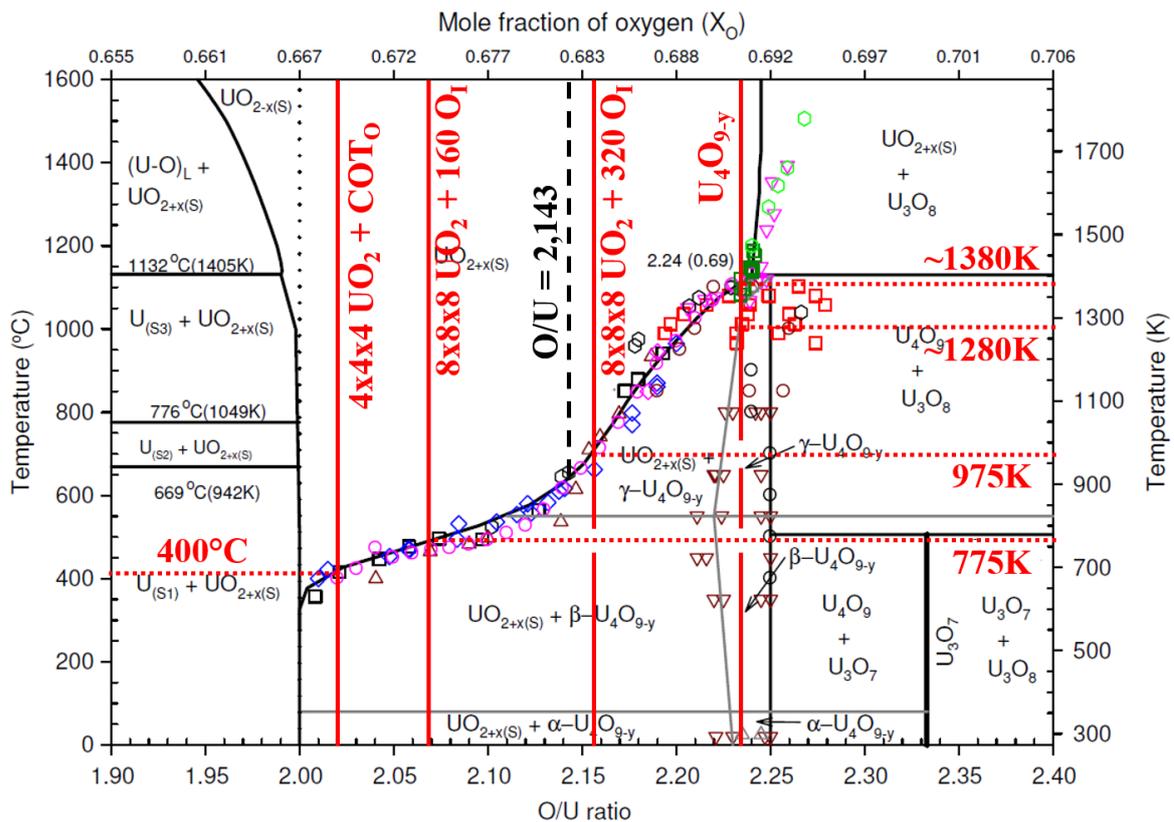


FIGURE 7.1 – Diagramme de phase de l'oxyde d'uranium en fonction du ratio O/U et de la température, dans la gamme de stœchiométrie où des composés de structures dérivées de la fluorine apparaissent. D'après Higgs *et al.* [33]. Les stœchiométries et températures indiquées en rouge se réfèrent aux calculs effectués dans ce chapitre.

moléculaire [147] que nous avons utilisé jusqu'à présent et que nous avons validé dans le chapitre 3 par la modélisation de défauts ponctuels. Nous rappelons que ce potentiel est à équilibrage de charges, ce qui signifie que la charge portée par chaque atome va dépendre de la configuration atomique de manière à minimiser l'énergie du système. Le principe d'équilibrage des charges est présenté dans la section 2.1.3.

Nous nous intéressons au dioxyde d'uranium UO_{2+x} en conditions de sur-stœchiométrie comprise entre UO_2 et U_4O_{9-y} . Nous verrons dans la section 7.3.1 que l'étude de configurations aléatoires de défauts cuboctaédres nous a amené à conclure que seules les phases UO_2 et U_4O_{9-y} sont stables à température nulle dans ce domaine du diagramme de phase. Nous étudions donc dans une première section les agrégats d'oxygène les plus stables dans UO_2 . Dans une seconde section, nous modélisons la phase U_4O_{9-y} à température nulle, puis en dynamique moléculaire en fonction de la température. Nous apportons ensuite dans la troisième section des éléments de compréhension du diagramme de phase à température nulle et à haute température (phase UO_{2+x}) entre ces deux stœchiométries, avant d'ouvrir notre étude sur la possibilité d'effectuer des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique afin de modéliser de façon plus complète le diagramme de phase.

Nous nous efforçons tout au long de ce chapitre de comparer nos résultats à des études expérimentales (en diffraction de neutrons principalement), aux limites du diagramme de phase ou à d'autres résultats de simulation (dans la première section uniquement pour ces derniers).

7.1 Modélisation des agrégats d'oxygène

Nous étudions d'abord les différents agrégats d'oxygène décrits dans la littérature et déterminons l'agrégat le plus stable dans UO_2 en calculant leurs énergies de liaison avant de comparer nos résultats aux données de modélisation et aux résultats expérimentaux. Nous déterminons ensuite les barrières de migration de ces agrégats par la méthode NEB puis étudions l'agrégat le plus stable en dynamique moléculaire.

7.1.1 Formation des différents agrégats d'oxygène à température nulle

L'étude bibliographique réalisée dans la section 1.3.3 nous amène à considérer 8 agrégats différents décrits en fonction de leur composition en interstitiels d'oxygène $n\text{O}_I$, en lacunes d'oxygène $n\text{V}_O$ et en nombre d'atomes d'oxygène $\Delta n\text{O}$ à ajouter à un cristal stœchiométrique pour les former ($\Delta n\text{O} = n\text{O}_I - n\text{V}_O$). Ces différents agrégats sont présentés sur les figures 1.17 et 1.18. $n\text{O}_I$, $n\text{V}_O$ et $\Delta n\text{O}$ sont donnés pour les 8 agrégats notés I_2^O , I_2^X , W^{222} , I_3^X , I_4^X , I_4^C , I_5^X et I_5^C dans le tableau 1.3.

Ces 8 agrégats ont été modélisés à température nulle avec le potentiel SMTB-Q dans des cellules sur-stœchiométriques de dimensions égales à $10 \times 10 \times 10 a_0$ et contenant 4000 atomes d'uranium et $8000 + \Delta n\text{O}$ atomes d'oxygène. Nous souhaitons étudier les propriétés de l' UO_{2+x} et modélisons donc ces agrégats d'interstitiels sans les compenser par des lacunes d'oxygène. Avec un potentiel à charges variable, nous modélisons alors nécessairement des agrégats neutres.

L'énergie de ces cellules a été minimisée par les algorithmes CG et HFTN avec un critère de force de 10^{-4} eV/Å et les volumes des cellules ont été relaxés avec une liberté orthorhombique jusqu'à atteindre une pression résiduelle inférieure à 10 MPa. Nous rappelons qu'avec le potentiel SMTB-Q que nous utilisons, les lacunes d'uranium sont plus stables que les interstitiels d'oxygène (voir section 3.2.2). Néanmoins, il est montré expérimentalement que les interstitiels d'oxygène O_I sont les défauts majoritaires dans UO_{2+x} . Comme nous en avons déjà discuté en section 3.2.2, l'entropie de vibration de ces défauts ponctuels peut expliquer cette différence observée. Nous négligeons donc la présence de possibles lacunes. Ainsi, nous déterminons la stabilité d'un agrégat à $\Delta n\text{O}$ atomes d'oxygène ajoutés en condition sur-stœchiométrique par le calcul de l'énergie de liaison des atomes constituant ces agrégats vis-à-vis de $\Delta n\text{O}$ interstitiels isolés. Cette énergie de liaison est donnée par la formule suivante, déjà introduite dans la section 1.3.3 :

$$E_l(\text{Ag.}) = \frac{1}{\Delta n\text{O}} E_f(\text{Ag.}) - E_f(\text{O}_I). \quad (7.1)$$

pour un agrégat noté Ag. $E_f(\text{O}_I)$ est l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène isolé. L'énergie de liaison est calculée par oxygène ajouté de façon à pouvoir comparer la stabilité relative d'agrégats de $\Delta n\text{O}$ différents. C'est pourquoi nous divisons la variation d'énergie par $\Delta n\text{O}$ dans l'équation précédente. Nous avons calculé ces énergies de liaison, ainsi que les volumes de relaxation V_r de tous les agrégats. Comme les énergies de liaison, les volumes de relaxations sont également calculés par oxygène ajouté. Ces données sont présentées dans le tableau 7.1.

Plusieurs points peuvent être discutés quant aux résultats obtenus. Premièrement, on peut remarquer dans l'avant dernière colonne du tableau que la plupart des agrégats sont plus stables que des interstitiels isolés car ils ont une énergie de liaison négative. Ce point confirme qu'avec le potentiel SMTB-Q, des agrégats d'oxygène stables se forment, en accord avec les observations expérimentales. Ensuite, nous remarquons dans la dernière colonne que tous ces agrégats ont un volume de relaxation positif. Ces résultats vont à l'encontre des données expérimentales, indiquant une contraction de la maille de la fluorine dans la zone sur-stœchiométrique. Celle-ci est induite dans la réalité, par le raccourcissement de liaisons atomiques dû à la présence d'ions U^{5+} pour compenser l'ajout d'anions O^{2-} . Ces cations U^{5+} ne peuvent pas être modélisés avec notre potentiel. Ainsi, comme pour les interstitiels d'oxygènes dans la section 3.2.2, nous nous attendions à observer un volume de relaxation positif pour les agrégats d'interstitiels, contrairement à la DFT et aux observations expérimentales.

TABLEAU 7.1 – Composition des différents agrégats en interstitiels d'oxygène O_I , lacunes d'oxygène V_O et en oxygènes ajoutés $\Delta nO = nO_I - nV_O$ ainsi que leurs énergies de liaison E_l et leurs volume de relaxation V_r par oxygène ajouté (en eV/O_+).

Agrégat	ΔnO	nO_I	nV_O	E_l (eV/O_+)	V_r ($\text{Å}^3/O_+$)
I_2^O	2	2	0	+0,019	8,45
I_2^X	2	3	1	+0,004	10,36
W^{222}	2	4	2	instable	-
I_3^X	3	4	1	-0,558	8,36
I_4^X	4	6	2	-0,633	8,91
I_4^C	4	12	8	-0,544	8,72
I_5^X	5	9	4	-0,730	8,47
I_5^C	5	13	8	-0,727*	-
I_5^{CX}	5	13	8	-0,808	8,91

Ensuite, on remarque que les plus petits agrégats (I_2^O , soit deux O_I premiers voisins et I_2^X) sont métastables vis-à-vis d' O_I isolés car leurs énergies de liaison sont positives. Elles sont néanmoins très faibles. On peut donc s'attendre à température finie à former de façon intermittente de tels agrégats. Le dernier agrégat à $\Delta nO = 2$, l'agrégat de Willis W^{222} est instable dans nos simulations. Celui-ci tend vers la structure I_2^O lorsqu'il est relaxé. Ce point est en accord avec les calculs DFT et confirme que le défaut dans UO_{2+x} , déduit de déplacements d'atomes d'oxygène à partir de résultats de diffraction de neutrons (DRN) dans UO_{2+x} n'a sans doute pas la structure alors proposée par Willis [106].

Nous pouvons voir dans le tableau 7.1 que les agrégats contenant le plus d'oxygène ($\Delta nO = 5$) sont les plus stables vis-à-vis d'interstitiels isolés. Néanmoins, nous avons observé que l'agrégat I_5^C , également appelé cuboctaèdre et sensé constituer la phase U_4O_{9-y} n'était pas stable. Lors de la relaxation de ce défaut, nous obtenons d'abord la configuration attendue de l' I_5^C jusqu'à ce que la force par atome maximale soit environ égale à $0,01 eV/\text{Å}^3$ alors que son énergie de liaison atteint $-0,727 eV/O_+$ (nous observons même un décalage de l'oxygène au centre du cuboctaèdre dans une direction $\langle 111 \rangle$, similaire au décalage déduit expérimentalement de diffraction de neutrons sur U_4O_{9-y} [6]). L' I_5^C est donc quasi-stable. Son volume de relaxation n'a alors pas pu être obtenu et nous indiquons son énergie de liaison dans le tableau 7.1 avec une astérisque. Ensuite, celui-ci relaxe vers une nouvelle configuration d'énergie inférieure. Nous appelons le nouvel agrégat observé I_5^{CX} car sa configuration atomique est intermédiaire entre un I_5^C et un I_5^X . Nous représentons ces trois agrégats sur la figure 7.2. I_5^C à gauche, le nouveau défaut I_5^{CX} au centre et I_5^X à droite.

Nous notons que les 4 atomes d'oxygène mis en évidence à gauche sur l' I_5^C occupent des positions interstitielles en formant une des faces carrées du cuboctaèdre. Sur l' I_5^X à droite, ces 4 mêmes atomes occupent les sites de l'oxygène du réseau fluorine. Ces atomes forment toujours une face carrée. Nous pouvons imaginer passer d'un agrégat I_5^C à I_5^X en faisant tourner cette face de 45° selon un axe qui lui est perpendiculaire. La structure I_5^{CX} la plus stable est observée au milieu de cette rotation, pour un angle de $22,5^\circ$ (un $16^{\text{ème}}$ de tour). Les quatre atomes d'oxygène de la face que l'on a tourné n'occupent alors pas les sites de l'oxygène du réseau fluorine, mais sont plus proches de ces sites que lorsqu'ils sont en configuration cuboctaédrique. On peut noter que cette structure est semblable à celle obtenue par Taller *et al.* [11] avec le potentiel de Busker. Néanmoins, ces auteurs n'ont pas discuté de la structure particulière de ce défaut. Nous ajoutons qu' I_5^{CX} est moins symétrique qu' I_5^X . Ce dernier possède 6 configurations différentes équivalentes énergétiquement

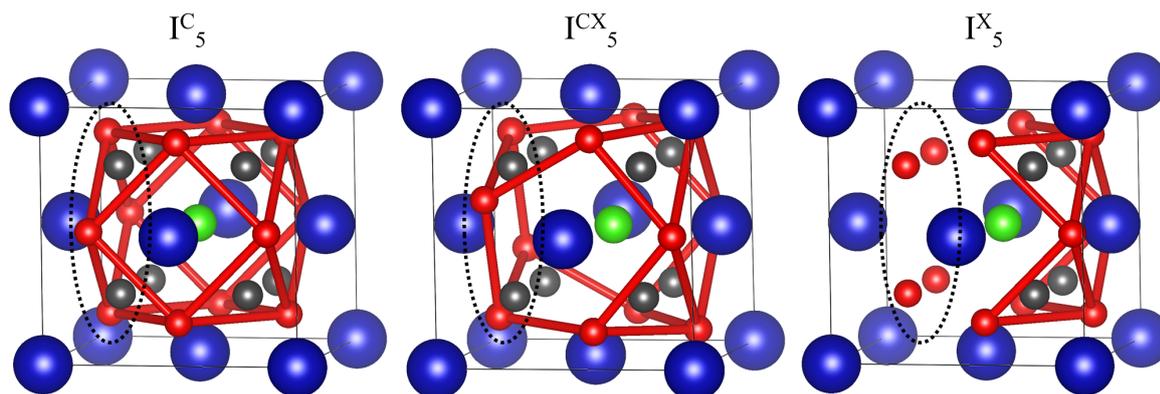


FIGURE 7.2 – Structures des agrégats I_5^C (à gauche), I_5^{CX} (au milieu) et I_5^X (à droite). Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, l'atome d'oxygène au centre des défauts en vert clair et les lacunes d'oxygènes sont en noir. Les 4 atomes d'oxygène qui changent de configuration suivant l'agrégat sont entourés en noir.

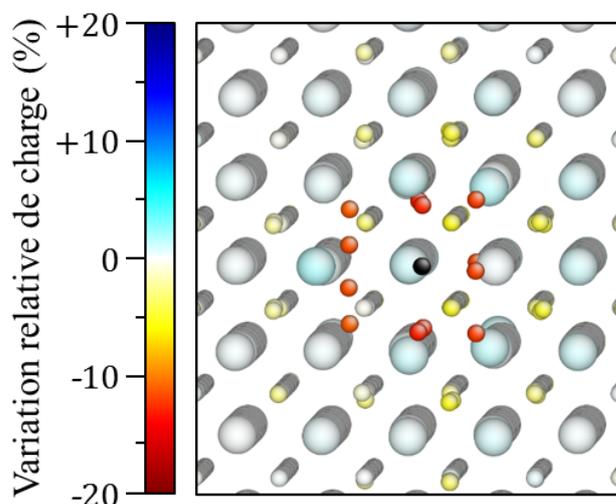


FIGURE 7.3 – Cartes de variations de charge de l'agrégat I_5^{CX} , le plus stable avec le potentiel SMTB-Q. La variation de charge de l'atome en noir au centre du défaut est plus basse que la limite inférieure de l'échelle.

alors que le défaut I_5^{CX} en possède 12. Étant donné les similitudes observées entre ces trois agrégats, nous utiliserons par la suite la dénomination de cuboctaèdre pour les trois. On parlera par exemple de cuboctaèdre I_5^{CX} .

Des déplacements des atomes d'uranium à proximité des défauts sont également observés. Les 6 U premiers voisins du défaut I_5^C symétrique, formant un octaèdre (atomes U4 et U5 de la figure 2 de l'article de Cooper *et al.* [6]) sont déplacés vers l'extérieur du défaut dans des directions $\langle 100 \rangle$ avec une amplitude de déplacement environ égale à 0,2 Å. Les 8 U seconds voisins, formant un cube (atomes U6 et U7 de la figure 2 de l'article de Cooper *et al.* [6]) se rapprochent de l'agrégat en se déplaçant dans des directions $\langle 111 \rangle$ avec une amplitude environ égale à 0,1 Å. Ces déplacements d'uranium sont similaires à ceux calculés à partir de la diffraction de neutrons par Cooper *et al.* autour des cuboctaèdres constituant U_4O_{9-y} . Pour les agrégats I_5^{CX} et I_5^X , des déplacements d'atomes d'uranium semblables sont observés, bien que tous les U ne se déplacent pas de la même façon à cause de l'asymétrie de ces défauts.

Nous présentons également la carte de variation relative des charges de cet agrégat I_5^{CX} sur la figure 7.3. Nous rappelons que les variations relatives de charges sont calculées à partir de l'équation 3.1. Nous pouvons voir que les atomes formant le cuboctaèdre voient leur charge diminuer en valeur absolue par rapport aux anions du cristal parfait. L'atome d'oxygène au centre du cu-

boctaèdre I_5^{CX} , en noir sur la figure, forme des liaisons encore plus covalentes et porte une charge de $-1,10 e$, proche de la charge de l'interstitiel d'oxygène isolé, égale à $-1,13 e$ (on rappelle que e désigne la valeur absolue de la charge d'un électron). Ainsi, l'équilibration des charges permet de stabiliser les agrégats contenant de nombreux atomes d'oxygène ajoutés en augmentant localement la covalence du cristal en leur sein.

Pour résumer, plus ils contiennent d'oxygène, plus les agrégats sont stables. Le nouvel agrégat I_5^{CX} est le plus stable parmi tous ceux que nous avons étudié. Il possède une énergie de liaison de $-0,808 eV/O_+$ par rapport à des interstitiels isolés. Cet agrégat est très important dans la suite de ce chapitre, car la phase U_4O_{9-y} que nous simulerons plus loin dans ce chapitre est formée à partir de ce défaut. Nous comparons dans la section suivante nos premiers résultats aux études expérimentales et théoriques.

7.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux et de modélisation

Expérimentalement, les agrégats identifiés en conditions sur-stœchiométriques sont le défaut de Willis W^{222} et le cuboctaèdre I_5^C . Nous pouvons analyser la structure du nouveau défaut I_5^{CX} vis-à-vis de ces deux derniers agrégats en comparant les déplacements des atomes d'oxygène les constituant par rapport aux sites interstitiels. En effet, nous avons vu dans la section 1.3.3 que la configuration de W^{222} avait été proposé par Willis [106] à partir d'ajustements de diagrammes de diffraction de neutrons. Il a déduit de ses résultats expérimentaux que dans $UO_{2,12}$ à $800^\circ C$, la moitié de la population d'interstitiels était décalée dans des directions $\langle 110 \rangle$ (interstitiels notés O') et que l'autre moitié était décalée dans des directions $\langle 111 \rangle$ (interstitiels notés O'') [8]. La configuration de W^{222} a été construite pour correspondre à ces décalages. Ceux-ci sont représentés sur la figure 1.16 de la section 1.3.3. Nous avons également pu remarquer que le cuboctaèdre se formant dans la phase U_4O_{9-y} ne correspondait pas aux décalages observés dans $UO_{2,12}$: les 12 interstitiels formant l'agrégat sont déplacés dans des directions $\langle 110 \rangle$ et seul l'oxygène au centre du cuboctaèdre est déplacé selon une direction $\langle 111 \rangle$. Ainsi, bien que le cuboctaèdre se forme à basse température dans l' UO_2 sur-stœchiométrique (via la précipitation de U_4O_{9-y} dans UO_2), il ne semble pas se former à plus haute température d'après cette analyse des décalages.

Si la structure de l'agrégat I_5^{CX} (le plus stable que nous obtenons) est proche d'un cuboctaèdre I_5^C (voir figure 7.2), les décalages des oxygènes le constituant se comparent mieux à ceux dans l'agrégat de Willis. Ils sont représentés pour I_5^{CX} sur la figure 7.4. Nous pouvons voir sur cette figure que les 4 atomes d'oxygène à droite de l'agrégat sont décalés dans des directions $\langle 110 \rangle$. Les 4 atomes d'oxygène à gauche sont décalés dans des directions $\langle 111 \rangle$ et l'atome d'oxygène au centre est décalé selon $\langle 100 \rangle$. Les quatre 4 derniers atomes d'oxygène sont décalés dans des directions $\langle 211 \rangle$, intermédiaires entre $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Ainsi, si l'on excepte l'atome d'oxygène au centre, 1/3 sont décalés selon $\langle 110 \rangle$, 1/3 selon $\langle 111 \rangle$ et 1/3 dans une direction entre $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Le décalage est alors en moyenne le même que celui déduit de la diffraction aux neutrons par Willis. L'agrégat I_5^{CX} , stable selon nos calculs peut donc correspondre à l'agrégat de Willis, alors qu'il est structuralement proche d'un cuboctaèdre I_5^C : ils ont le même nombre d'atomes d'oxygène ajouté, et 9 des 13 interstitiels formant I_5^{CX} et I_5^C occupent des positions très proches.

Nous comparons également les énergies de liaison des agrégats que nous modélisons avec les résultats issus de la DFT pour des défauts neutres. Ces résultats sont décrits dans la section 1.3.3 du chapitre bibliographique et reportés dans le tableau 7.2. Nous pouvons voir que nos énergies sont en très bon accord avec les résultats récents de DFT+U de Bruneval *et al.* [43] : les petits agrégats (I_2^X) sont moins stables que les agrégats contenant plus d'atomes d'oxygène (I_4^X et I_5^C). La DFT prédit néanmoins que l' I_2^X est plus stable que deux interstitiels isolés alors qu'il est légèrement moins stable d'après nos calculs. De plus en DFT, l' I_4^X est toujours le plus stable, alors que nous obtenons que les agrégats à +5 atomes d'oxygène sont les plus stables. Les énergies de liaisons obtenues pour ces derniers agrégats (I_5^C) sont néanmoins semblables : $-0,78 eV$ d'après Bruneval *et al.* et $-0,727 eV$ selon nos calculs.

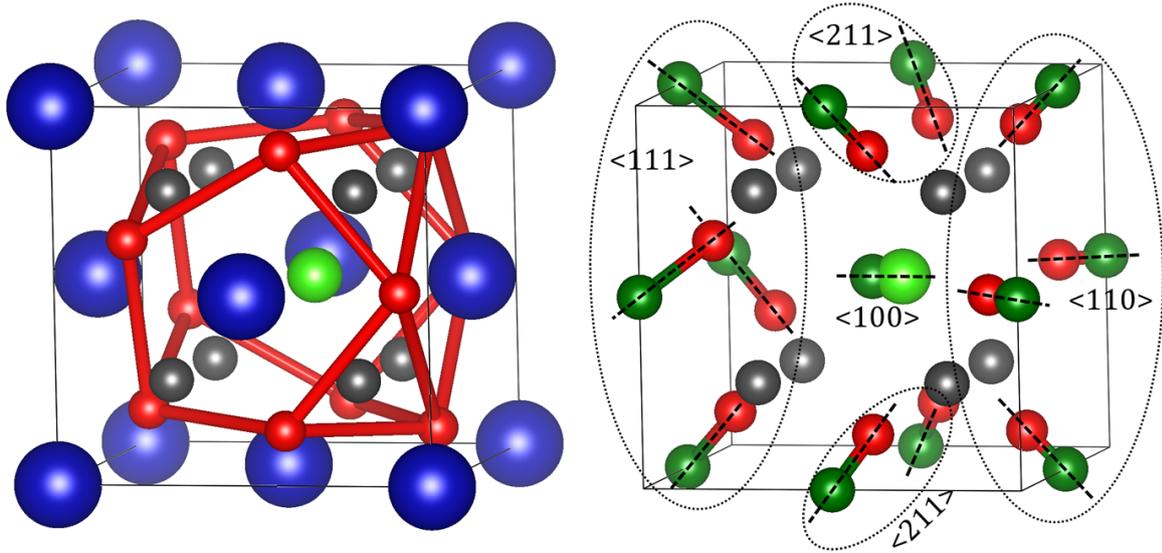


FIGURE 7.4 – Structure du cuboctaèdre déformé I_5^{CX} (à gauche) et décalages de ses atomes d'oxygène par rapport aux sites interstitiels (à droite). Les atomes d'uranium sont représentés en bleu (à gauche seulement), les atomes d'oxygène en rouge, l'atome d'oxygène au centre des défauts en vert clair, les sites interstitiels en vert foncé (à droite seulement) et les lacunes d'oxygènes sont en noir.

TABLEAU 7.2 – Énergies de liaison d'agrégats d'oxygène en eV/ O_+ calculées en DFT+U et avec le potentiel SMTB-Q dans des grandes cellules ($10 \times 10 \times 10 a_0$) et dans des cellules de dimensions $2 \times 2 \times 2 a_0$.

	I_2^X	I_3^X	I_4^X	I_4^C	I_5^C	I_5^X	I_5^{CX}
Andersson 2009 [90]	+0,19	-	-0,18	+0,28	+0,03	-	-
Chen 2010 [107]	+0,23	-0,08	-0,14	+0,37	-0,31	-	-
Crocombette 2012 [48]	+0,1	-	-	-0,4	-0,5	-	-
Bruneval 2018 [43]	-0,20	-	-0,83	-	-0,78	-	-
SMTB-Q	+0,004	-0,558	-0,633	-0,544	-0,727	-0,730	-0,808
SMTB-Q $2 \times 2 \times 2$	-0,037	-	-0,389	-	-0,474	-	$\rightarrow I_5^C$

On peut néanmoins discuter de la validité des énergies d'agrégat obtenues en DFT+U, car celles-ci proviennent de simulations réalisées dans des cellules de dimensions $2 \times 2 \times 2 a_0^3$ seulement pour tous les calculs DFT de la littérature. Nous avons calculé les énergies de liaisons de certains agrégats dans ces cellules $2 \times 2 \times 2$. Celles-ci sont indiquées dans la dernière ligne du tableau 7.2. Si ces valeurs ne se comparent pas mieux à la DFT+U que celles calculées dans des cellules $10 \times 10 \times 10 a_0$, il est important de noter que les énergies sont très différentes suivant la taille des cellules que nous considérons avec le potentiel SMTB-Q. L' I_2^X est par exemple plus stable que des interstitiels isolés dans des plus petites boîtes, alors qu'il se produit l'inverse dans des cellules de plus grandes dimensions. Les énergies de liaison des I_4^X et I_5^C sont en valeur absolue 35% à 40% plus faibles dans ces cellules $2 \times 2 \times 2$. Les agrégats augmentent donc leur énergie en interagissant à de plus courtes distances avec leurs images périodiques. Pire encore, l'agrégat I_5^{CX} le plus stable dans les grandes cellules, relaxe vers une structure I_5^C dans les boîtes $2 \times 2 \times 2$. Ainsi non seulement l'énergie, mais aussi la nature des agrégats stables peut être différente. Nous pensons donc que les calculs DFT+U ne permettent pas d'invalider nos résultats car ils ne sont pas fiables pour étudier les propriétés des agrégats isolés. F. Bruneval travaille actuellement à modéliser à nouveau ces défauts en DFT+U dans des plus grandes cellules de dimensions $4 \times 4 \times 4 a_0^3$.

Enfin, la stabilité des agrégats d'oxygène a été étudié précédemment en potentiels empiriques de paire à charges fixes par Taller *et al.* [11] et Ngayam-happy *et al.* [190]. Taller *et al.* ont étudié la stabilité de différents agrégats en dynamique moléculaire avec plusieurs potentiels. La charge induite par la présence d'ions oxygène en sus a été neutralisée dans cette étude en ajoutant une charge fictive de fond continue. Ainsi, la répartition des charges au niveau des agrégats n'est pas modifiée localement par rapport au cas où ceux-ci sont complètement chargés.

Ngayam-Happy *et al.* [190] ont utilisé deux approches différentes pour neutraliser les charges des agrégats avec le potentiel de Morelon : la première est celle que nous venons de décrire et la seconde consiste à ajouter des cations U^{5+} dans des positions minimisant l'énergie des agrégats. Cette seconde approche nécessite néanmoins en potentiel à charges fixes de paramétrer les interactions entre les ions U^{5+} et les autres ions ainsi que de tester, comme en DFT, différentes positions pour ces trous localisés. Cette seconde solution est d'un point de vue théorique meilleure que la première approche en potentiels à charges fixes mais est plus lourde à mettre en œuvre. L'équilibration de charge que nous utilisons dispose des avantages de ces deux méthodes : elle fait varier des charges en fonction de l'environnement local et ne nécessite qu'un seul calcul par agrégat. Son seul inconvénient est de ne pas pouvoir modéliser les cations U^{5+} . Les énergies de liaison des agrégats avec les différents potentiels empiriques et approches considérés par ces deux auteurs sont reportés sur le tableau 7.3 et comparés à nos résultats. Les énergies de liaison obtenues par Taller *et al.* [11] avec le potentiel de Yamada ne sont pas reportées, car les agrégats obtenus sont très différents de ceux observés en DFT, par d'autres potentiel à charges fixes ou par le potentiel SMTB-Q dans nos travaux.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les énergies de liaison sont très différentes suivant les potentiels utilisés. 4 des 9 potentiels à charges fixes prédisent que les interstitiels isolés sont plus stables que n'importe quel agrégat. Lorsque l'excès de charge est compensé par un fond continu de charge, seuls les potentiels d'Arima1, de Basak et de Yakub prédisent que des agrégats à +4 ou +5 oxygènes sont les plus stables. Et parmi ces 3 potentiels, seul celui de Basak fournit des résultats comparables à la DFT ou à nos calculs. D'ailleurs, des cuboctaèdres ont pu être observés en dynamique moléculaire avec ce potentiel par Aidhy *et al.* [191]. On peut aussi noter qu'avec le potentiel de Morelon, les agrégats sont stables lorsque leur excès de charge est compensé par des

TABLEAU 7.3 – Énergies de liaison des agrégats d'oxygène les plus stables en eV/O₊ en potentiels empiriques en fonction du nombre d'atomes d'oxygène ajoutés ΔnO . Pour chaque potentiel, la forme la plus stable prise par les interstitiels d'oxygène est indiquée à droite. S'il s'agit d'un agrégat, son énergie de liaison est alors indiquée en gras dans le tableau.

ΔnO	2	3	4	5	le + stable
Arima1 [11]	-0,38	-0,07	-0,38	-0,39	I_5^X
Arima2 [11]	+0,41	+0,92	+0,36	+0,73	O_I
Basak [11]	-0,08	-0,16	-0,83	-0,94	I_5^C
Busker [11]	+0,59	+0,55	+0,82	+0,55	O_I
Busker2 [11]	+0,88	+0,72	+1,21	+1,04	O_I
Kupr.1 [11]	-0,07	-0,12	-0,07	inst.	I_3^X
Morelon [190]	+0,27	+0,39	+0,59	+0,78	O_I
Morelon U^{5+} [190]	-0,05	-0,17	-0,29	-0,42	I_5^C
Tharm.1 [11]	-0,85	-1,24	-0,59	-0,45	I_3^X
Yakub [11]	+0,41	+0,42	-0,23	-0,05	I_4^C
SMTB-Q	+0,004	-0,558	-0,633	-0,808	I_5^{CX}

cations U^{5+} (le plus stable est le cuboctaèdre) alors qu'ils sont moins stables que les interstitiels isolés par l'approche du fond continu de charge.

Cette dernière remarque montre que les potentiels à charges fixes ne permettent pas de modéliser correctement les agrégats d'oxygène, à moins de compenser leurs charges par des U^{5+} . Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette approche est néanmoins plus complexe. En dynamique moléculaire, il est nécessaire d'ajouter un couplage avec une approche Monte-Carlo d'échange de charges [12]. Ainsi, l'utilisation d'un potentiel à équilibration des charges est préférable pour étudier les agrégats d'oxygène, car elle ne complexifie pas la modélisation et fournit de meilleurs résultats.

Nous concluons de cette partie que les énergies de liaison des agrégats que nous modélisons sont mieux reproduites vis-à-vis de la DFT que celles calculées par des potentiels empiriques plus simples. Nos valeurs sont peut-être même plus fiables que les énergies issues de la DFT car celles-ci sont calculées dans des petites cellules, et nous montrons avec notre potentiel un fort effet de taille de boîte sur l'énergie et la nature des défauts les plus stables. De plus, l'agrégat le plus stable I_5^{CX} que nous modélisons est à la fois proche des agrégats expérimentaux de Willis (qui ne sont jamais stables en simulation) du point de vue des déplacements des atomes d'oxygène du défaut, et du cuboctaèdre (formant la phase U_4O_{9-y}) pour ce qui est de sa structure.

7.1.3 Migration des agrégats d'oxygène

Nous poursuivons l'étude des agrégats d'oxygène en considérant leur migration. En effet, puisque l'agrégat le plus stable contient +5 oxygènes, sa formation à température finie nécessitera le regroupement d'agrégats plus petits. Nous vérifions donc au préalable que des agrégats mobiles puissent participer à la formation de I_5^{CX} en calculant les barrières de migration de tous les agrégats les plus stables suivant leur nombre d'oxygène ajouté ΔnO à température nulle.

Nous modélisons les migrations des 4 agrégats suivants : I_2^X , I_3^X , I_4^X et I_5^{CX} . Leurs énergies de migration sont calculées par la méthode NEB [149]. Nous considérons des chemins de migration d'agrégats proposés dans la littérature ou inspirés par celle-ci. Un seul chemin inédit est proposé. L'agrégat I_2^X peut migrer par un chemin direct (le chemin de plus basse énergie considéré par Bai *et al.* [116], figure 3.d, 3.e et 3.f.) ou par un chemin indirect passant par la configuration I_2^O (deux interstitiels premiers voisins, configuration métastable dans nos calculs) considéré par Andersson *et al.* [115] et présenté en figure 1 de cet article. La migration de l'agrégat I_3^X n'a pas été considérée dans la littérature. Nous construisons un chemin inspiré d'une autre migration de l'agrégat I_2^X considérée par Bai *et al.* et représentée sur les figures 3.a, 3.b et 3.c. A partir des configurations représentées sur ces figures, I_3^X est construit en ajoutant simplement un interstitiel d'oxygène immobile au cours de la migration au centre de la cellule. La migration de I_4^X est celle considérée par Andersson *et al.* en DFT [109] (figure 5). Enfin, bien que l'agrégat I_5^{CX} ne soit pas reporté dans la littérature, il est structurellement proche d'un cuboctaèdre. Nous considérons alors pour cet agrégat un premier chemin proposé par Bai *et al.* [116] (figure 7) pour le cuboctaèdre I_5^C .

Un second chemin que nous avons identifié en dynamique moléculaire dans la section suivante est proposé. Il fait intervenir des configurations métastables I_5^X au cours de la migration, ainsi qu'une nouvelle configuration métastable semblable à un agrégat I_4^X mais avec deux interstitiels et une lacune supplémentaires. Nous notons cette configuration I_5^L . Le chemin de migration correspond alors aux transitions $I_5^{CX} \rightarrow I_5^X \rightarrow I_5^L \rightarrow I_5^X \rightarrow I_5^{CX}$, pour un déplacement total d'un vecteur $1/2\langle 110 \rangle$ de I_5^{CX} . Le chemin $I_5^X \rightarrow I_5^L \rightarrow I_5^X$ est représenté sur la figure 7.5.

Les barrières d'énergie de ces migrations ont été calculées par la méthode NEB dans des cellules cubiques de dimensions $5 \times 5 \times 5 a_0$ avec un algorithme de minimisation FIRE et un seuil de force de 10^{-4} eV/Å au cours de la relaxation. Les chemins initiaux sont linéairement interpolés sur 24 images sauf pour le nouveau chemin proposé pour l'agrégat I_5^{CX} , interpolé sur 48 images car ce dernier fait intervenir 3 configurations intermédiaires métastables. Nous vérifions que ce chemin

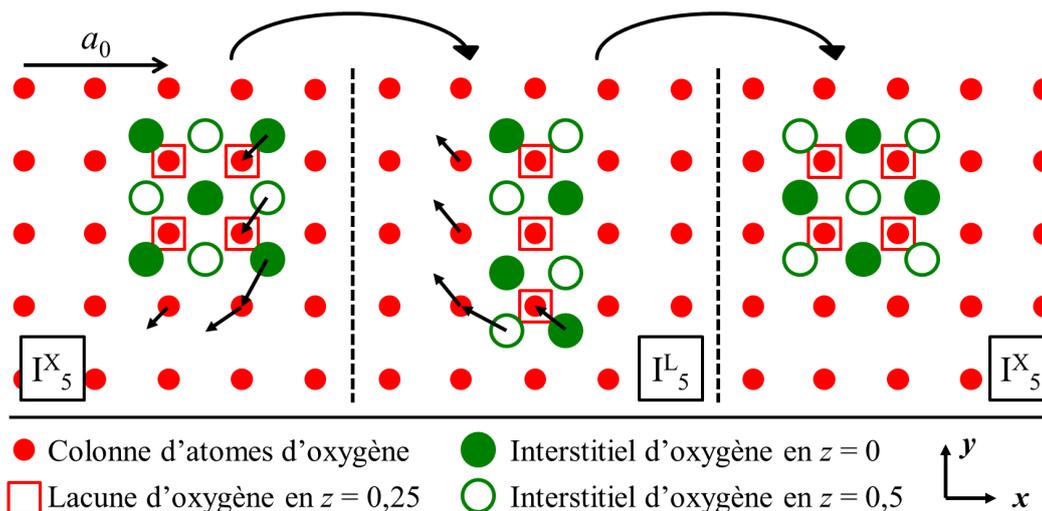


FIGURE 7.5 – Chemin de migration alternatif d'un cuboctaèdre I_5^X passant par la configuration métastable I_5^L (au centre). Les atomes d'uranium ne sont pas représentés.

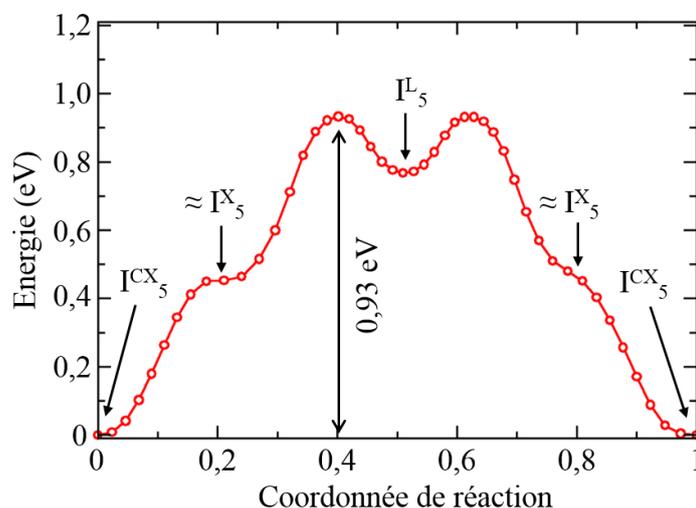


FIGURE 7.6 – Variation d'énergie au cours du chemin de migration alternatif d'un cuboctaèdre I_5^{CX} passant par les configurations métastables I_5^X et I_5^L en fonction de la coordonnée de réaction NEB. La partie du chemin entre les deux configurations I_5^X est représentée sur la figure 7.5.

relaxé passe bien par les configurations métastables I_5^X et I_5^L identifiées. Son énergie est représentée sur la figure 7.6.

Les barrières de migration obtenues pour les différents agrégats sont indiquées dans le tableau 7.4 et sont comparées aux barrières calculées en potentiel empirique [116] (avec le potentiel de Basak) et en DFT [109; 110; 115] pour des défauts neutres. Nous indiquons également dans ce tableau les barrières de migration de la lacune et de l'interstitiel d'oxygène isolés calculées dans la section 3.2.3 et déjà présentées dans le tableau 3.7 de cette section.

Nos résultats montrent que les agrégats I_2^X migrent avec une barrière très faible, peu importe le chemin que nous considérons. Dans nos calculs, la barrière est la plus faible pour le chemin transitant par le défaut I_2^O . De plus, nous trouvons pour l'autre chemin une barrière identique aux calculs GGA+U de Wang *et al.* [110]. Les barrières de migration sont plus élevées pour les agrégats composés d'un plus grand nombre d'atomes d'oxygène. On note tout de même que l' I_4^X migre avec une barrière de 0,34 eV assez faible. Cette valeur est bien plus faible que celle des calculs GGA de Andersson *et al.* [109], qui n'ont cependant pas été obtenus par l'approche GGA+U modélisant mieux les propriétés de l' UO_2 . Les agrégats I_3^X et I_5^{CX} ont quant à eux des barrières plus élevées, supérieures à 1 eV. Pour I_5^{CX} , la barrière de migration associée au chemin que nous proposons est

TABEAU 7.4 – Barrières de migration des agrégats et des défauts ponctuels d'oxygène en eV calculées avec SMTB-Q et issues de la littérature (potentiel empirique de Basak, GGA+U et GGA au paramètre de maille a_0 expérimental). Les deux barrières de migration pour l'agrégat I_5^{CX} avec SMTB-Q correspondent respectivement au chemin reporté par Bai *et al.* [116] et au chemin décrit sur la figure 7.5.

	SMTB-Q	pot. de Basak [116]	DFT GGA+U	DFT GGA (a_0 exp.)
V_O	0,36	0,29	0,38 [46]	-
O_I	1,02	1,01	1,14 [46]	-
$I_2^X \rightarrow I_2^X$	0,14	0,17	0,14 [110]	-
$I_2^X \rightarrow I_2^O$	0,10	-	-	0,47 [115]
I_3^X	1,34	-	-	-
I_4^X	0,34	-	-	0,97 [109]
I_5^C/I_5^{CX}	1,12/0,93 (I_5^{CX})	2,15 (I_5^C)	-	-

égale à 0,93 eV. Elle est donc plus faible que la barrière de 1,12 eV obtenue à partir du chemin proposé par Bai *et al.* [116]. De plus, nous pouvons remarquer que ce cuboctaèdre pourra migrer plus rapidement qu'un interstitiel isolé, car sa barrière d'énergie est plus faible que celle de l' O_I . Aucune étude en DFT n'a été effectuée sur I_3^X et I_5^{CX}/I_5^C . Nous ne pouvons alors pas vérifier si les énergies de migration que nous obtenons sont correctes. Cependant, puisque SMTB-Q réussi à reproduire les barrières de migration des interstitiels, des lacunes et des agrégats I_2^X , nous pouvons penser que nos résultats sont bons pour ces agrégats.

Nos données sont également en bon accord avec les études expérimentales relatives à la diffusion de l'oxygène (décrites dans la section 1.3.3 du chapitre bibliographique). En effet, celles-ci indiquent qu'à partir d'une sur-stœchiométrie de l'ordre de $x = 10^{-3} \sim 10^{-2}$, l'énergie d'activation à la diffusion de l'oxygène diminue. L'agrégation d'interstitiels isolés peu mobiles en défauts mobiles peut expliquer ce phénomène. Or nos calculs montrent que l' I_2^X est plus mobile que l'interstitiel isolé (0,10 eV contre 1,02 eV) et bien qu'il soit légèrement moins stable que ce dernier, sa barrière de migration est suffisamment petite pour qu'une faible proportion d' I_2^X puisse avoir un effet non négligeable sur la diffusion de l'oxygène. Les études expérimentales montrent également que le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue aux plus fortes stœchiométries, indiquant une diminution de la population d'agrégats mobiles. Nos résultats sont en accord avec ces résultats. Bien que les I_2^X puissent migrer rapidement, ils sont moins stables que les agrégats plus gros et moins mobiles (I_3^X , I_4^X et I_5^{CX}) à température nulle.

Pour étudier de façon complète la diffusion de l'oxygène à partir de ces agrégats, il faudrait en plus décrire et caractériser la décomposition d'agrégats d'oxygène en défauts ponctuels isolés ou en agrégats plus petits. Ces calculs nous permettraient de déterminer les concentrations de chaque défaut en fonction de la température et de la stœchiométrie et d'en déduire la diffusion de l'oxygène à partir de la concentration et la barrière de migration de chaque défaut. Nous n'avons pas poursuivi notre étude de l'oxyde sur-stœchiométrique dans cette direction.

Ainsi, nous montrons que les petits agrégats I_2^X sont les défauts les plus mobiles, et justifions donc à partir de nos résultats de stabilité et de migration qu'il est raisonnable d'envisager la formation des agrégats les plus stables I_5^{CX} en température par la migration de ces défauts mobiles. Nous avons également déterminé un chemin de plus basse énergie pour la migration de ce défaut I_5^{CX} . Nous modélisons justement cet agrégat en dynamique moléculaire dans la section suivante.

7.1.4 Caractérisation des agrégats I_5^{CX} en température

Après avoir étudié les agrégats d'oxygène sous différents aspects à température nulle, nous les modélisons dans cette partie à température finie en dynamique moléculaire. Nous souhaitons déterminer en fonction de la température quels agrégats sont les plus stables dans l'oxyde faiblement sur-stœchiométrique. Nous savons déjà que l'agrégat I_5^{CX} contenant 5 atomes d'oxygène en plus par rapport au cristal parfait est le plus stable à 0K. Nous voulons identifier à quelle température il se forme, migre, ou est capable de changer d'orientation en passant éventuellement par des configurations métastables I_5^C ou I_5^X .

Nous effectuons pour cela deux simulations. La première est une dynamique moléculaire sur une cellule formée de $4 \times 4 \times 4$ mailles cubiques élémentaires avec un agrégat I_5^{CX} . La cellule contient alors 256 atomes d'uranium et $512+5$ atomes d'oxygène pour un ratio $O/U \approx 2,02$. Ce ratio est indiqué sur la figure 7.1 au début de ce chapitre. Nous considérons des petites cellules de simulation pour nous permettre d'effectuer une rampe douce de température, ce qui nécessite des calculs sur des longs temps de simulation. Nous équilibrons cette cellule à 300K pendant 100 ps puis appliquons une rampe de température de 2K/ps jusqu'à 2000K. Le temps total de simulation est alors de l'ordre de la nanoseconde. Cette simulation est réalisée dans l'ensemble NPT à pression nulle. Un terme d'amortissement sur la forme de la boîte est ajouté à la dynamique moléculaire pour limiter les variations de pression.

La seconde simulation est similaire, si ce n'est que nous partons d'une cellule contenant 5 atomes d'oxygène répartis aléatoirement sur les sites interstitiels de la cellule. La boîte est ensuite équilibrée à 2500K pendant 100 ps puis nous appliquons une rampe de température décroissante de -2K/ps jusqu'à atteindre 1000K.

Nous pouvons tout d'abord discuter de l'orientation des I_5^{CX} en fonction de la température. A environ 300K, la température initiale de la rampe croissante, nous observons que l'agrégat I_5^{CX} change d'orientation toutes les 50 ps environ. Autrement dit, les 4 oxygènes décalés selon des directions $\langle 111 \rangle$ par rapport aux sites interstitiels (voir figure 7.4) ne sont pas situés au niveau de la même face du cube. A plus haute température, ces variations se font à une fréquence plus élevée, si bien qu'à environ 1000K, la position moyenne des oxygènes sur quelques dizaines de ps correspond à un cuboctaèdre parfait I_5^C . Nous pouvons noter également que ces changements d'orientation peuvent se produire en passant par la configuration métastable I_5^X .

Entre 1000K et 2000K, les résultats de ces deux simulations (à température croissante et décroissante donc) sont présentés sur le diagramme 7.7. Sur la simulation à température croissante, l'agrégat I_5^{CX} est immobile jusqu'à 1450K. A partir de cette température, il migre rapidement dans la cellule par le mécanisme que nous avons étudié précédemment. Du à l'agitation thermique, il n'est d'ailleurs plus possible de distinguer les différents agrégats I_5^C , I_5^{CX} et I_5^X représentés sur la figure 7.2 et nous pouvons alors le nommer cuboctaèdre COT_O sans avoir à préciser sa forme. A partir de 1700K, le cuboctaèdre est capable d'émettre un interstitiel. Il devient métastable vis-à-vis d'une cellule comportant un interstitiel O_I et un agrégat I_4^X . Enfin, à plus haute température, ces agrégats ne sont plus stables, au profit d' I_2^X pouvant former des I_3^X lorsqu'ils rencontrent un interstitiel isolé ou pouvant se dissocier. Nous n'identifions pas de régime où seuls les interstitiels isolés sont présents.

Lors de la simulation à température décroissante, les agrégats mobiles I_2^X se forment dès 2500K. Lorsque la température diminue, nous observons de manière transitoire la formation d'un agrégat I_4^X à 1650K suivie de la formation d'un cuboctaèdre effectuant quelques déplacements avant de ce stabiliser à 1550K puis d'adopter une configuration I_5^{CX} .

Nous observons néanmoins sur la simulation à température croissante un événement de migration isolé à faible température (1147K). Ce déplacement se produit par un chemin jamais identifié dans la littérature et avec une barrière de migration plus faible que le chemin proposé par Bai *et al.* [116] (0,93 eV vs. 1,12 eV). Ce chemin est décrit dans la section précédente.

Ces calculs nous permettent de confirmer plusieurs points : l'agrégat I_5^{CX} proche d'un cuboc-

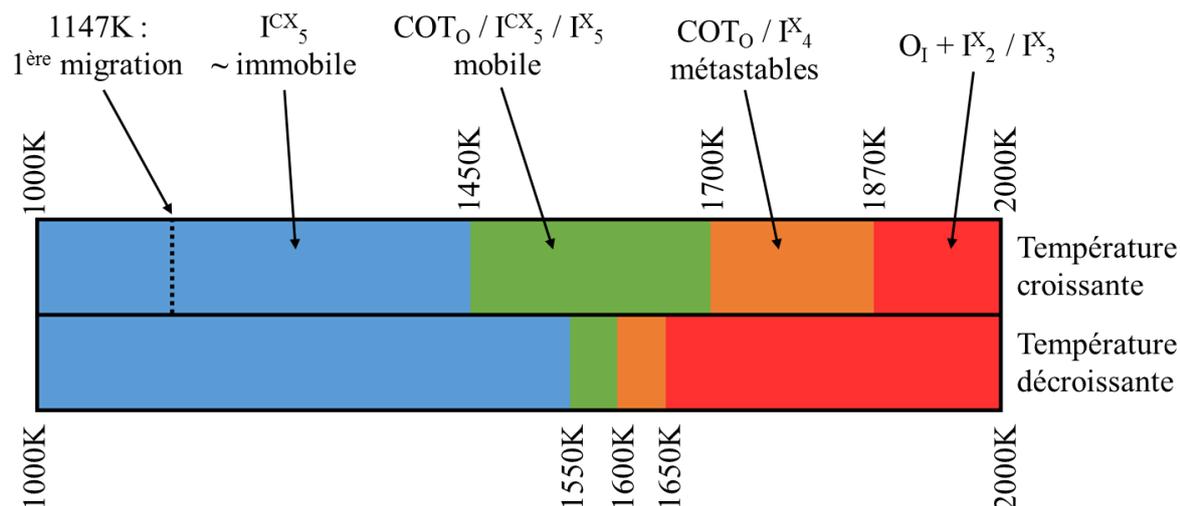


FIGURE 7.7 – Nature des agrégats d'oxygène dans UO_2 en fonction de la température (en abscisse du diagramme) pour une simulation à température croissante en haut, débutée à partir d'un cuboctaèdre I_5^{CX} , et une simulation à température décroissante (en bas), pour laquelle la cellule est initialement composée d'interstitiels placés aléatoirement.

taèdre parfait est bel et bien le plus stable à des températures basses et intermédiaires. Il peut se déplacer à partir de 1150K par un mécanisme jamais identifié jusqu'à présent et migre rapidement à partir de 1400K. Il est stable jusqu'à environ 1600K. Aucune étude expérimentale ne nous permet de valider directement nos résultats. Nous avons pu néanmoins identifier précédemment cet agrégat comme le défaut de Willis, identifié d'après des mesures de diffraction de neutrons dans $\text{UO}_{2,12}$ à 800°C. On peut donc penser que l'agrégat I_5^{CX} se forme dans une large gamme de stœchiométrie et de température dans UO_{2+x} . Ce point est étudié dans la section 7.3.2. Nous nous intéressons d'abord dans la prochaine partie à l'étude de la phase U_4O_{9-y} formée de ces agrégats que nous modélisons. En effet, comme nous le démontrerons dans la section 7.3.1, cette phase est la seule stable avec UO_2 entre les stœchiométries de UO_2 et U_4O_{9-y} .

Résumé

Nous avons modélisé à température nulle différents agrégats d'interstitiels d'oxygène par minimisation d'énergie. Nous avons calculé leurs énergies de liaison par rapport à des interstitiels isolés. Nous trouvons que l'agrégat le plus stable est proche du cuboctaèdre observé expérimentalement mais diffère de celui-ci par la position de 4 des 13 atomes d'oxygène le constituant. Nous notons ce nouvel agrégat I_5^{CX} . La structure expérimentale du cuboctaèdre n'est pas stable et relaxe vers ce nouvel agrégat. Les énergies de liaison des différents agrégats que nous calculons sont comparables aux énergies de défauts neutres calculées en DFT+U [43], et se comparent mieux à ces valeurs que les précédents calculs réalisés en potentiels empiriques [11; 190]. De plus, les déplacements des atomes d'oxygène formant I_5^{CX} par rapport aux sites interstitiels de la fluorine montrent que ce défaut peut se substituer à l'agrégat de Willis dans les expériences de diffraction de neutrons, les mêmes qui ont amené à considérer cet agrégat [8] dans $UO_{2.12}$ à 800°C , alors que sa structure n'est pas stable théoriquement. Ensuite, l'étude de la migration des agrégats à 0K montre que les I_2^X sont plus mobiles que les défauts ponctuels et que les agrégats contenant plus d'oxygène. Ces résultats sont en accord avec les calculs DFT et sont validés par les études expérimentales de diffusion d'oxygène indiquant la présence d'un agrégat plus mobile que les lacunes d'oxygène dans UO_{2+x} . Nous avons enfin simulé les agrégats en dynamique moléculaire et montrons que le cuboctaèdre I_5^{CX} est l'agrégat le plus stable jusqu'à 1600K environ et qu'il peut migrer dès 1150K par un nouveau chemin que nous mettons en évidence. A plus haute température, les agrégats I_2^X mobiles sont plus stables. Nos résultats montrent donc que les cuboctaèdres I_5^{CX} peuvent être présent dans UO_{2+x} dans une large gamme de température et éventuellement de stœchiométrie.

Summary

We modelled at zero temperature various clusters of oxygen interstitials with energy minimization. We compute their binding energy regarding to isolated interstitials. We find that the most stable cluster is similar to the experimental cuboctahedron that is known to form the U_4O_{9-y} phase. 4 of the 13 oxygen atoms that form this cluster occupy positions than in the experimental cuboctahedron. We note this cluster I_5^{CX} . The experimental cuboctahedron is not stable and relaxes to reach this I_5^{CX} structure. The binding energies we computed for the various clusters are similar to DFT+U values [43] and are closer to these values than the ones calculated previously with other empirical potentials [11; 190]. Moreover, the displacement of oxygen atoms that form this I_5^{CX} cuboctahedron from the interstitial sites of the fluorite lattice shows that I_5^{CX} can be substituted to the Willis cluster in the neutron diffraction experiment of $UO_{2.12}$ at 800°C [8] whereas the Willis cluster is never theoretically found stable. Then, a study of cluster migrations shows that I_2^X clusters are more mobile than oxygen point defects and than bigger clusters. These results are in agreement with DFT calculations and are validated by experimental oxygen diffusion measurements that indicate the presence of a cluster more mobile than oxygen vacancies in UO_{2+x} . At last, we simulated these aggregates at finite temperature using molecular dynamics and we show that the I_5^{CX} cuboctahedron is the most stable defect up to about 1600K. It can migrate above 1150K with a new migration path. At higher temperature, mobile I_2^X clusters are more stable. So, our results show that I_5^{CX} cuboctahedron can form in UO_{2+x} in a large temperature and eventually stoichiometry range.

7.2 Modélisation de la phase U_4O_{9-y}

Nous étudions dans cette partie la phase U_4O_{9-y} formée de cuboctaèdres. Nous commençons par définir les outils que nous utiliserons pour caractériser cette phase, puis modélisons sa structure à température nulle avec le potentiel SMTB-Q à charges variables et la comparons aux résultats expérimentaux de diffraction de neutrons. Comme nous le verrons, cette comparaison nous permettra de prédire la structure de la phase α U_4O_{9-y} . Nous simulons par la suite U_4O_{9-y} à différentes températures en dynamique moléculaire pour comprendre les structures à l'échelle atomique des phases α U_4O_{9-y} , β U_4O_{9-y} , γ U_4O_{9-y} , UO_{2+x} et les mécanismes à l'origine des transitions $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow UO_{2+x}$. Avant cela, nous décrivons les outils que nous utiliserons dans toute cette section pour analyser ces structures et transitions.

7.2.1 Outils de caractérisation de la phase U_4O_{9-y}

Avant de présenter l'étude de la phase U_4O_{9-y} en modélisation, nous décrivons les outils que nous utiliserons pour caractériser sa structure à 0K mais aussi en température. La phase U_4O_{9-y} , se formant expérimentalement à des stœchiométries comprises entre 2,22 et 2,25 a été longuement décrite dans la section 1.3.2 du chapitre bibliographique. Nous rappelons que U_4O_{9-y} est constitué de 12 cuboctaèdres qui sont supposés être idéalement symétriques (défaut I_5^C) et qui s'ordonnent dans une super-cellule cubique d' UO_2 de dimensions $4 \times 4 \times 4 a_0^3$. Nous verrons néanmoins que ces défauts ne sont pas symétriques dans U_4O_{9-y} . Nous étudierons donc leur décalage que l'on définit dans cette section. Ces agrégats occupent des sites particuliers du groupe d'espace $I\bar{4}3d$. Les cuboctaèdres et leur arrangement sont présentés sur la figure 7.8, reprise de la section 1.3.2. Nous rappelons également qu'une cellule cubique d' U_4O_{9-y} comporte 256 U et $512 + 12 \times 5 = 572$ O, soit un ratio O/U valant exactement 2,234375.

Les premiers voisins du réseau des cuboctaèdres sont reliés par des vecteurs de la famille $1/2\langle 321 \rangle$. Ils sont distants de $\approx 1,871 a_0$. Chaque cuboctaèdre possède 8 premiers voisins. Les seconds voisins de ce réseau d'agrégats sont reliés par des vecteurs de la famille $1/2\langle 420 \rangle$ de norme environ égale à $2,236 a_0$. Chaque cuboctaèdre possède 4 seconds voisins sur ce réseau. Nous pouvons noter une propriété particulière de ce réseau. Puisque aucun vecteur $1/2\langle 321 \rangle$ ne peut être obtenu par combinaison linéaire de vecteurs de la famille $1/2\langle 420 \rangle$, il est possible de regrouper les cuboctaèdres d' U_4O_{9-y} en sous-réseaux de seconds voisins (et seconds voisins de seconds voisins *etc...*). Par ce processus, nous pouvons regrouper les 12 cuboctaèdres de la maille cubique $4 \times 4 \times 4 a_0^3$ en 3 familles de 4 cuboctaèdres. Dans chacune de ces familles les agrégats ne sont alors jamais premiers voisins. Nous utilisons ces familles pour représenter l'arrangement de ces défauts

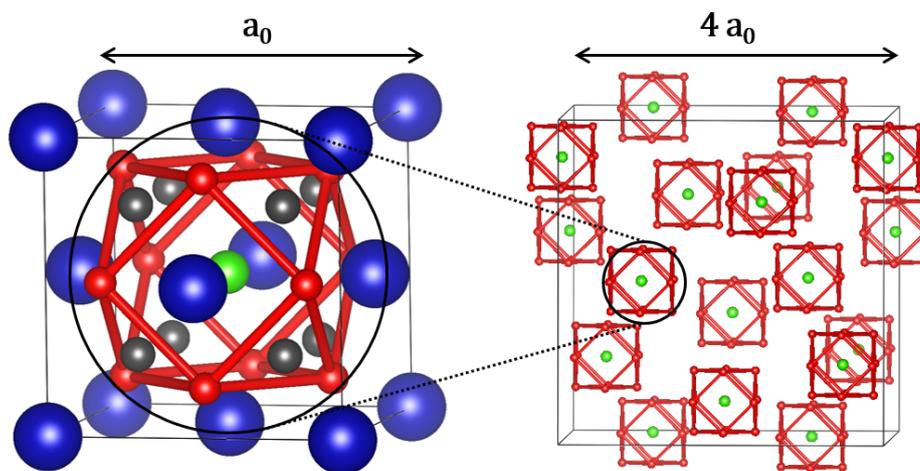


FIGURE 7.8 – Structure d'un cuboctaèdre (à gauche) et arrangement des cuboctaèdres dans la phase U_4O_{9-y} . Les uraniums sont en bleu, les lacunes d'oxygène sont en noir, les interstitiels d'oxygène formant le cuboctaèdre sont en rouge et l'interstitiel d'oxygène au centre du cuboctaèdre est en vert.

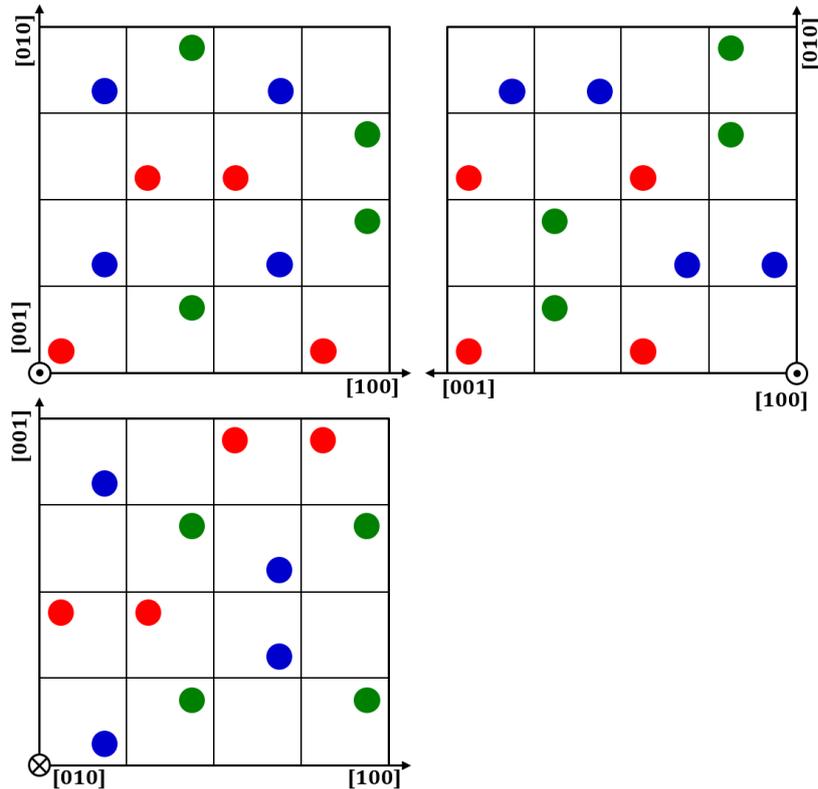


FIGURE 7.9 – Structure des sites $\bar{1}43d$ des cuboctaèdres de la phase U_4O_{9-y} coloriés en rouge, vert ou bleu par familles de seconds voisins. Ces sites sont projetés dans les plans (100), (010) et (001) de la maille cubique. Le quadrillage représente les cellules de dimension $a_0 \times a_0 \times a_0$.

dans U_4O_{9-y} , comme indiqué sur la figure 7.9. Sur ce schéma, nous représentons les cuboctaèdres d'une même famille d'une seule couleur. La cellule U_4O_{9-y} est projetée selon les 3 plans de base du cube. Chacune des 3 sous familles peut être associée à une direction de base du cube [100], [010] ou [001] : la direction du plan de projection dans lequel la famille forme un réseau 2D carré (selon les deux autres plans, le réseau 2D n'est pas carré). Sur la figure, la famille rouge correspond à la direction [100], la famille verte à la direction [010] et la famille bleue à la direction [001]. Nous verrons dans la section suivante que cette représentation permet de mettre en évidence plus aisément les différences entre les différentes phases U_4O_{9-y} que nous modéliserons.

Nous revenons également sur la caractérisation des cuboctaèdres. Nous avons pu voir dans la section 7.1.1 que ces défauts sont constitués de 5 atomes d'oxygène supplémentaires par rapport au cristal parfait et possèdent 3 structures différentes assez proches. Nous les avons identifiées par minimisation d'énergie à température nulle et présentées sur la figure 7.2. Nous les nommons I_5^C , I_5^{CX} et I_5^X (de gauche à droite sur la figure) et le cuboctaèdre I_5^{CX} est le plus stable. S'il n'est pas difficile à l'œil d'observer les différences entre ces structures à faible température pour des défauts isolés, la chose est moins aisée lorsque de nombreux cuboctaèdres sont présents, comme dans U_4O_{9-y} , ou lorsque l'on simule ces objets à haute température.

Nous adoptons alors une méthode simple d'identification des cuboctaèdres. Nous comptons dans un premier temps les atomes d'oxygène contenus dans un cube de dimension $a_0 \times a_0 \times a_0$ centré sur un site interstitiel de la maille fluorine. Dans un cristal parfait d' UO_2 , chacun de ces cubes contiendra 8 atomes d'oxygène formant un cube de côté $a_0/2$. Le volume total de ces cubes d'identification correspond à 4 fois le volume de la boîte de simulation, car il y a 4 sites interstitiels par cellule cubique élémentaire d' UO_2 . Ainsi, chaque atome d'oxygène sera présent simultanément dans 4 cubes d'identification centrés sur 4 sites interstitiels premiers voisins. Si un interstitiel ou un agrégat d'oxygène est présent dans la cellule, le nombre d'oxygène comptés sur plusieurs sites

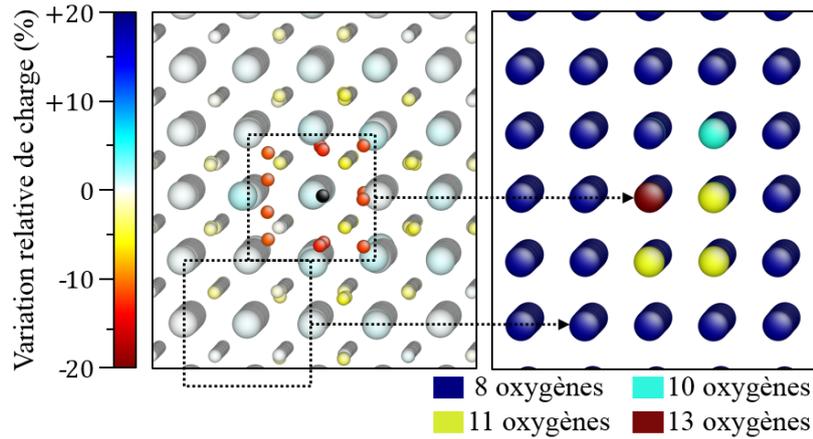


FIGURE 7.10 – Configuration atomique et carte de variation de charge d'un cuboctaèdre (à gauche). Caractérisation des cuboctaèdres par dénombrement d'atomes d'oxygène autour des sites interstitiels (à droite). Les sphères représentent les sites interstitiels et leur couleur correspond au nombre d'atomes identifié.

adjacents sera supérieur à 8.

Tous les agrégats que nous avons étudié dans la section 7.1.1 ont la particularité d'être contenus dans un cube d' UO_2 . Ainsi, notre outil de caractérisation comptera $8 + \Delta n\text{O}$ sur au moins l'un des sites interstitiels du réseau pour un agrégat contenant $\Delta n\text{O}$ atomes d'oxygène ajoutés par rapport au cristal parfait. Les cuboctaèdres I_5^C , I_5^X et I_5^{CX} étant les agrégats contenant le plus d'oxygène ($\Delta n\text{O} = 5$), ils sont les seuls pour lesquels nous pouvons dénombrer 13 O. Ainsi à chaque fois que nous compterons 13 atomes d'oxygène sur un site, il correspondra à un cuboctaèdre. Ce nombre d'oxygène est noté n_{O} . Nous représentons cette caractérisation sur la figure 7.10. Le cuboctaèdre est identifié en rouge sur la figure.

Une fois qu'un cuboctaèdre (COT) est identifié, nous pouvons le caractériser par sa position parfaite, son décalage et son rayon. La position parfaite d'un cuboctaèdre est simplement la position du site interstitiel au niveau duquel il est identifié. Nous calculons aussi la moyenne des positions des 13 atomes d'oxygène constituant les COTs. Nous définissons alors le décalage d'un COT comme la différence entre la position moyenne des oxygènes et la position parfaite du COT. Les décalages des COTs I_5^C , I_5^{CX} et I_5^X ne sont pas les mêmes. Le cuboctaèdre parfaitement symétrique I_5^C n'est pas décalé (la position moyenne des oxygènes le constituant est confondue avec la position du site). Si l'on considère les orientations des I_5^{CX} et I_5^X de la figure 7.2 (section 7.1.1), l' I_5^X est décalé vers la droite dans une direction $\langle 100 \rangle$. Il en est de même pour l'agrégat I_5^{CX} avec une amplitude de décalage plus faible. Ces décalages nous permettent alors d'identifier les orientations des agrégats I_5^{CX} et I_5^X .

Le rayon d'un cuboctaèdre est calculé comme la moyenne des distances entre les oxygènes formant le cuboctaèdre et le centre du site interstitiel au niveau duquel ce défaut est identifié. Celui-ci est noté r_{13} . A température finie, pour nous affranchir de l'expansion thermique, nous pouvons normaliser ce rayon par le paramètre de la maille cubique a_0 . Ce paramètre peut néanmoins varier à une température donnée et une stœchiométrie donnée suivant l'arrangement des défauts. Nous normalisons alors le rayon des cuboctaèdres à partir du rayon r_8 calculé pour les sites interstitiels contenant 8 atomes oxygène, c'est-à-dire les sites ne contenant pas de défauts et ayant donc un environnement local proche de la fluorine. Bien que le nombre de défauts soit élevé dans U_4O_{9-y} , les sites à $n_{\text{O}} = 8$ sont majoritaires. Le rayon calculé sur ces sites est égal à r_8 . Nous normalisons alors r_{13} par $(\sqrt{3} r_8)/4$.

Il est alors possible de déterminer si une configuration adopte une structure U_4O_{9-y} en analysant les positions calculées des cuboctaèdres identifiés. Nous utiliserons dans la section 7.2.4 la fonction de distribution de paire (PDF). Cette fonction est généralement calculée directement

sur les configurations atomiques. Nous remplaçons simplement la position des atomes par la position moyenne des atomes d'oxygène des cuboctaèdres dans son calcul. La fonction de distribution radiale des cuboctaèdres (pseudo-PDF des COTs) alors définie est calculée (à l'aide du logiciel Debyer [161]). Cette fonction est constituée de pics centrés sur les distances interatomiques (intercuboctaédriques dans notre cas) du réseau pour un solide cristallin, et tend vers 1 pour un liquide, un gaz ou un solide amorphe. Dans U_4O_{9-y} , les deux premiers pics de cette pseudo-PDF des COTs correspondront aux distances $1,871 a_0$ et $2,361 a_0$ entre premiers et seconds voisins. L'intégrale de chaque pic est égale au nombre de voisins pour cette distance. Ainsi dans U_4O_{9-y} , le premier pic devrait avoir une intégrale proportionnelle au double de l'intégrale du second pic puisqu'il y a deux fois plus de premiers voisins que de seconds voisins dans le réseau des COTs. Si les cuboctaèdres sont répartis aléatoirement sur les sites interstitiels de la fluorine, la pseudo-PDF des COTs devrait être semblable à la PDF d'un cristal de structure cubique à faces centrées.

On peut rajouter que, dans les calculs à haute température que nous réaliserons dans la section 7.2.4, nous identifierons parfois deux cuboctaèdres premiers voisins du réseau cubique à faces centrées (c.f.c) des sites interstitiels (donc séparés par un vecteur $1/2\langle 110 \rangle a_0$). Ce type de configuration provient en réalité de la proximité entre un interstitiel d'oxygène et un cuboctaèdre (une structure particulière de défaut à 6 atomes d'oxygènes peut se former, nous la décrirons dans la section 7.2.4). Nous traiterons nos données lorsque ces structures peuvent apparaître (en dynamique moléculaire) pour n'identifier qu'un seul cuboctaèdre.

Enfin, nous simulerons également à température nulle le diagramme de diffraction de neutrons de U_4O_{9-y} à l'aide du logiciel Debyer [161] que nous comparons à des données expérimentales dans la section 7.2.3. La façon dont ce diagramme est calculé est décrite dans la section 2.2.4.

7.2.2 Phases U_4O_{9-y} simulées à température nulle

Nous avons construit une cellule initiale d' U_4O_{9-y} contenant 12 agrégats I_5^C ordonnés à partir des positions de cuboctaèdres obtenues par Cooper *et al.* [6] en diffraction de neutrons. Contrairement à la structure de Cooper *et al.*, nous plaçons tous les atomes ne formant pas les cuboctaèdres aux positions qu'ils occuperaient dans un cristal parfait de fluorine. Nous considérons des cellules cubiques élémentaires d' U_4O_{9-y} , soit de dimension $4 \times 4 \times 4 a_0^3$. Le paramètre de maille est au départ fixé à celui de l' UO_2 stœchiométrique à 0K avec SMTB-Q, soit $5,453 \text{ \AA}$.

Nous minimisons l'énergie de cette structure et relaxons son volume (relaxation triclinique, avec 6 degrés de libertés) par 2 procédures différentes. Nous faisons d'une part deux relaxations statiques successives, l'une avec les algorithmes CG et l'autre avec l'algorithme HFTN, toutes deux avec un critère de force résiduelle de 10^{-4} eV/\AA . La deuxième procédure est une dynamique moléculaire (DM) à 1000K durant 10 ps suivit d'une trempe et d'une minimisation d'énergie par l'algorithme HFTN. Par ces 2 méthodes, nous obtenons 3 structures différentes d' U_4O_{9-y} que nous détaillons ci-après.

La première structure obtenue par minimisation CG est cubique et est constituée de défauts très semblables à des cuboctaèdres symétriques I_5^C . Son paramètre de maille vaut $4 a_0 = 22,2255 \text{ \AA}$. Cette structure relaxe vers une seconde phase par minimisation HFTN. Celle-ci est rhomboédrique ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) de paramètres de maille $4 a_0 = 22,2255 \text{ \AA}$ (comme la structure précédente) avec une faible distorsion $\alpha = 90,09^\circ$. Elle est constituée uniquement de cuboctaèdres I_5^{CX} , représentés au centre sur la figure 7.2. La troisième structure, obtenue par dynamique moléculaire puis trempe est orthorhombique. Elle est également composée exclusivement de cuboctaèdres I_5^{CX} . Deux de ses paramètres de maille sont très proches (a et c pour l'orientation que nous considérons). La phase est donc quasiment tétragonale. Ces deux paramètres sont plus élevés que ceux des deux structures précédentes. Son paramètre b est plus faible. Ces trois phases sont décrites dans le tableau 7.5.

Ces structures sont analysées par les outils que nous avons décrits dans la section précédente.

TABLEAU 7.5 – Forme de cellule, paramètres de maille et nature des cuboctaèdres des trois structures d' U_4O_{9-y} relaxées obtenues.

méthode	phase	paramètres de maille $4 a_0$	COTs
CG	cubique	$a = b = c = 22,2255 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	I_5^C
HFTN	rhombo.	$a = b = c = 22,2255 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90,09^\circ$	I_5^{CX}
DM	ortho.	$a = 22,2584 \text{ \AA}$, $b = 22,2115 \text{ \AA}$, $c = 22,2669 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	I_5^{CX}

Nous identifions les cuboctaèdres et calculons leurs décalages. Cette analyse nous permet de confirmer que la phase cubique est bien constituée de cuboctaèdres I_5^C , car ils sont exactement positionnés au niveau des sites cuboctaédriques.

Nous représentons le processus de caractérisation de la phase U_4O_{9-y} sur la figure 7.11 pour la phase U_4O_{9-y} rhomboédrique. L'orientation des cuboctaèdres de cette phase est représentée sur la figure 7.12. Nous remarquons que tous les I_5^{CX} de chaque famille de cette structure sont orientés dans une même direction, la direction caractéristique de la famille correspondante. Autrement dit, peu importe si l'on projette cette structure selon un plan (100), (010) ou (001), la direction des cuboctaèdres 2^{nds} voisins (de même couleur) sera le vecteur de base orthogonal au plan de projection. Nous pouvons également remarquer que la direction totale des cuboctaèdres n'est pas nulle. Si l'on somme tous les vecteurs représentés en bas à droite sur la figure, nous aboutissons à un vecteur total colinéaire à [111]. Cette orientation moyenne non nulle peut expliquer la distorsion rhomboédrique observée.

L'orientation des cuboctaèdres de la phase orthorhombique est représentée sur la figure 7.13. Nous remarquons que pour les familles rouge [100] et bleue [001], les cuboctaèdres sont orientés alternativement suivant la direction de leur famille ou la direction opposée à celle-ci. Pour la famille verte [010], les cuboctaèdres ne sont pas orientés suivant la direction [010] de la famille mais suivant $\pm[001]$. Ainsi, les deux premières familles d'agrégats sont orientées de façon équivalente, mais pas la troisième. Cette remarque justifie que la cellule relaxée soit quasiment tétragonale. Nous pouvons également noter que la somme des orientations des cuboctaèdres aussi bien en totalité ou par famille (c'est-à-dire par couleur) est nulle.

Nous avons déterminé la stabilité des différentes structures en calculant l'énergie de liaison

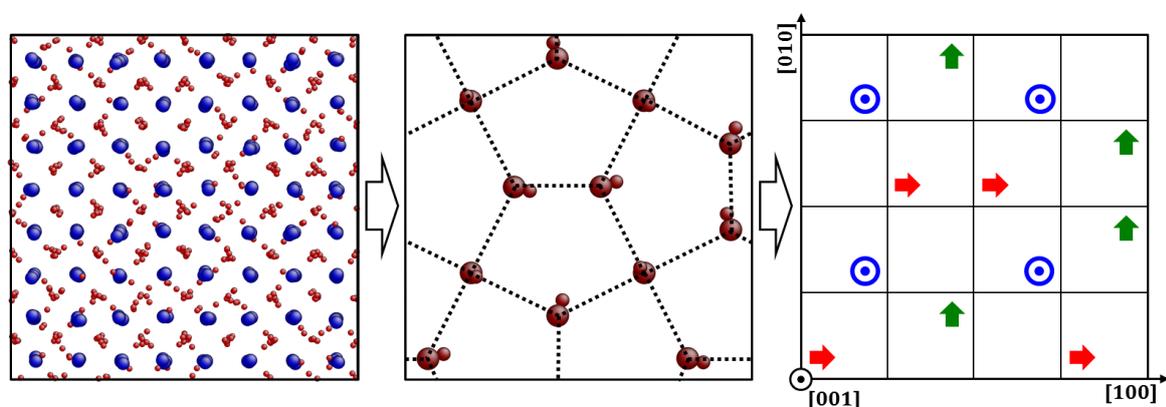


FIGURE 7.11 – Configuration atomique de la phase U_4O_{9-y} rhomboédrique (à gauche), position (grandes sphères) et décalage (petites sphères) des cuboctaèdres de cette phase (au milieu). Le pavage pentagonal formé par les cuboctaèdres projetés sur cette sous-figure est représenté par des traits en pointillés. Orientation (flèches) des cuboctaèdres I_5^{CX} de cette phase (à droite). Le code de couleur de la sous-figure de droite correspond aux familles de cuboctaèdres seconds voisins (voir figure 7.9). Toutes ces structures sont projetées selon un plan (001).

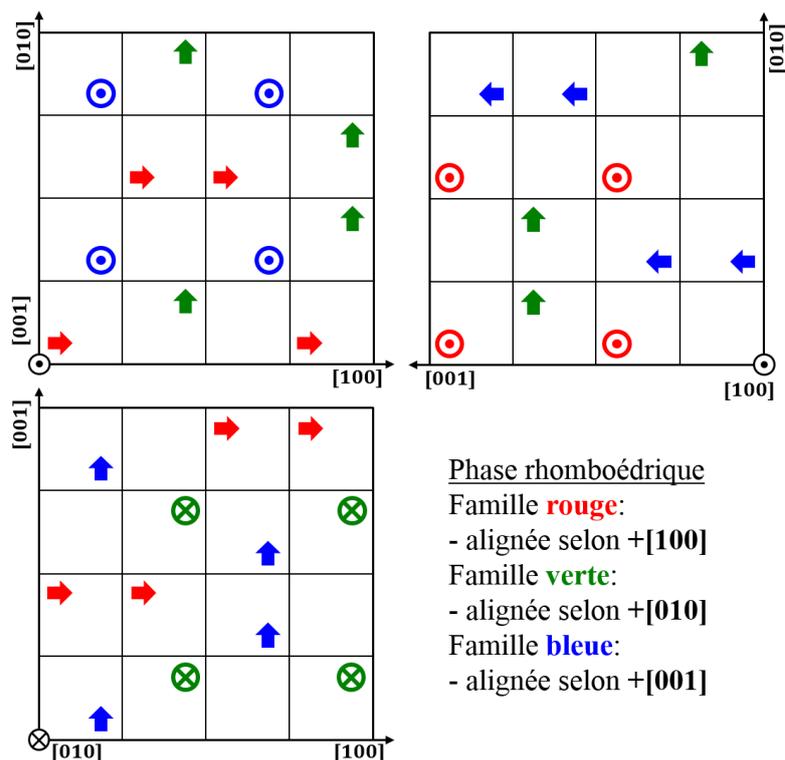


FIGURE 7.12 – Orientations des COTs de la phase U_4O_{9-y} rhomboédrique, projetées selon le plan (001) (en haut à gauche), selon le plan (100) en haut à droite et selon le plan (010) en bas à gauche. Le code de couleur correspond aux familles de cuboctaèdres seconds voisins (voir figure 7.9).

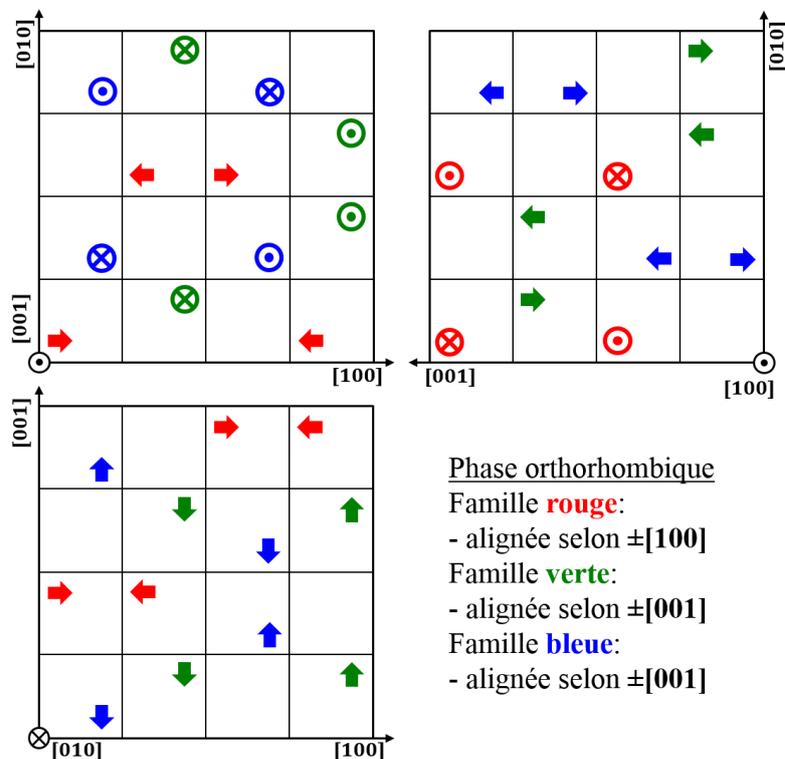


FIGURE 7.13 – Orientations des COTs de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique, projetées selon le plan (001) (en haut à gauche), selon le plan (100) en haut à droite et selon le plan (010) en bas à gauche. Le code de couleur correspond aux familles de cuboctaèdres seconds voisins (voir figure 7.9).

TABLEAU 7.6 – Énergies de liaison des cuboctaèdres des phase U_4O_{9-y} simulées (en eV/O₊) comparées aux énergies de liaison des cuboctaèdres isolés les constituant (I_5^C pour la phase cubique, I_5^{CX} pour les deux autres phases).

Structure	I_5^C	U_4O_{9-y} cubique	I_5^{CX}	U_4O_{9-y} rhomb.	U_4O_{9-y} ortho.
E_l (eV/O ₊)	-0,727	-0,813	-0,808	-0,988	-1,022

des atomes formant les cuboctaèdres par rapport à des interstitiels isolés, comme nous l'avons fait pour les agrégats isolés dans la section 7.1.1. Ces énergies sont reportées dans le tableau 7.6. Nous pouvons premièrement remarquer que la phase cubique est la moins stable des trois. Puisque cette dernière relaxe vers la structure rhomboédrique par minimisation HFTN, nous la nommons phase cubique instable. Les énergies de liaison des deux autres phases sont proches, et la phase orthorhombique est légèrement plus stable. Nous nommons alors dorénavant ces deux structures phases rhomboédrique métastable et phase orthorhombique stable. Nous comparons également ces énergies à celles des cuboctaèdres constituant ces phases U_4O_{9-y} pris séparément. Elles sont aussi indiquées dans le tableau 7.6. On remarque que les cuboctaèdres, qu'il s'agisse d' I_5^C ou I_5^X , sont toujours plus stables lorsqu'ils s'arrangent pour former la phase U_4O_{9-y} que lorsqu'ils sont isolés. Ce constat nous permet de supposer que ces défauts s'agrègeront dans UO_{2+x} à faible température pour faire précipiter la phase U_4O_{9-y} .

Nous poursuivons l'analyse des 3 structures d' U_4O_{9-y} obtenues dans la section suivante en les comparant aux données expérimentales (diagramme de diffraction de neutrons) dont nous disposons. Nous verrons que la phase rhomboédrique métastable est la phase α U_4O_{9-y} expérimentale.

7.2.3 Comparaison des structures simulées à la phase expérimentale

Nous comparons les structures que nous avons simulées avec les données expérimentales. Nous avons vu que trois structures différentes se forment dans le diagramme de phase en température. Les propriétés connues de ces phases sont décrites dans la section 1.3.2 du chapitre bibliographique. Puisque nous avons simulé U_4O_{9-y} à température nulle, nous comparons nos données à la phase α U_4O_{9-y} , expérimentalement stable entre 0K et 350K environ (voir figure 7.1).

Nous pouvons tout d'abord noter que les paramètres de maille des différentes structures que nous obtenons sont compris entre 22,1 Å et 22,7 Å. Ils sont bien supérieurs aux paramètres de maille expérimentaux des phases U_4O_{9-y} , compris entre 21,75 Å et 22,00 Å entre 0°C et 1000°C [7; 97]. Nous pouvons nous y attendre, car nous avons déjà vu dans la section 7.1.1 que les cuboctaèdres ont un volume de relaxation positif dans nos simulations. Ainsi, la présence de plusieurs cuboctaèdres dans U_4O_{9-y} dilate la cellule. Expérimentalement, la présence d'interstitiels d'oxygène fait contracter la maille fluorine. Le paramètre de maille d' U_4O_{9-y} est donc plus grand que celui d' UO_2 dans nos simulations alors qu'il devrait être plus petit que ce dernier.

Néanmoins, l'une des phases que nous simulons reproduit la même distorsion rhomboédrique que celle observée pour la phase α U_4O_{9-y} par Belbeoch *et al.* [87], égale à 90,078° à 20°C. La phase rhomboédrique que nous obtenons, présente une distorsion de 90,09° à 0K. Cette phase semble donc mieux reproduire la structure expérimentale. La reproduction de cette distorsion semble s'expliquer par la symétrie de la structure. Les études de diffraction de neutrons montrent que la symétrie de la phase rhomboédrique métastable est réduite par rapport à la phase cubique. Le groupe d'espace n'est plus $I\bar{4}3d$ mais devient $R3c$ et présente les symétrie suivantes : une rotation de 120° suivant un axe [111], une translation de vecteur [1/2 1/2 1/2] (en coordonnées réduites) et toutes les combinaisons de ces deux opérations dans la base rhomboédrique de la maille primitive. Le sous-groupe $R3$ de $I\bar{4}3d$ a également été envisagé par Belbeoch *et al.* [87]. Il possède moins de symétries que le groupe $R3c$ (uniquement les rotations décrites plus haut).

Les structures cubique, rhomboédrique et orthorhombique ont été obtenues dans les sections

précédentes par minimisation d'énergie sans aucune contrainte de groupe d'espace. Nous avons néanmoins déterminé le groupe d'espace des configurations relaxées grâce au logiciel ABINIT [192]. La structure cubique instable possède les mêmes symétries que le groupe $I\bar{4}3d$, le même que celui de la phase cubique expérimentale β U_4O_{9-y} . La structure rhomboédrique métastable possède les symétries du groupe $R3c$ envisagé pour décrire la phase α U_4O_{9-y} . La phase orthorhombique stable ne présente pas de symétrie autre que l'identité.

Nous précisons notre étude en comparant nos structures aux données de diffractions aux neutrons de G. Baldinozzi [193] effectuées à une température ou l'agitation thermique est très faible (1,5K). Nous n'avons donc pas besoin de prendre en compte l'agitation thermique dans nos simulations. Une distorsion rhomboédrique plus faible de $90,034^\circ$ est observée. Baldinozzi a aussi effectué un ajustement par la méthode de Rietveld pour obtenir une configuration atomique reproduisant le diagramme de diffraction.

Nous simulons les diagrammes de diffraction de nos structures, mais aussi de la structure ajustée par G. Baldinozzi par la méthode Rietveld à partir du diagramme expérimental. Nous traçons pour cela les diagrammes de ces 4 configurations avec le logiciel Debyer [161] qui simule une diffraction de poudre par l'équation de la diffusion de Debye (voir section 2.2.4). Nous procédons comme il suit. Nous modifions d'abord les paramètres de maille des structures pour qu'ils correspondent au paramètre expérimental ($a = b = c = 21,744 \text{ \AA}$). Nous supprimons ensuite la distorsion des deux phases rhomboédriques. Nous dupliquons alors les 4 cellules cubiques afin de pouvoir calculer la diffusion des neutrons dans une sphère d' U_4O_{9-y} de rayon 16 nm. Plus ce rayon est grand, plus la largeur des pics de diffraction sera faible, et donc plus on pourra distinguer les raies les unes des autres. Nous vérifions qu'avec ce rayon de 16 nm, la largeur simulée des pics de diffraction est proche de la largeur expérimentale et nous permet d'identifier les raies caractéristiques de la phase U_4O_{9-y} . L'intensité globale des diffractogrammes est ajustée pour faire correspondre au diagramme expérimental l'intensité de la première raie de la fluorine ($2\theta = 22^\circ$). Ces diagrammes sont calculés avec la longueur d'onde expérimentale des neutrons ($\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$) des travaux de G. Baldinozzi.

Les diagrammes de diffraction des différentes phases sont superposées au diagramme expérimental dans une large gamme d'angle 2θ sur la figure 7.14. Les pics de la structure fluorine sont indiqués par des astérisques. Nous pouvons voir que ces diagrammes reproduisent avec un très bon accord le diagramme expérimental. Toutes les raies de diffraction identifiables sur les diagrammes simulés correspondent à des raies expérimentales, avec des légères variations d'intensité suivant les phases et parfois des pics supplémentaires (pour la phase orthorhombique stable simulée). Les intensités des pics ne sont pas identiques, mais semblent tout de même similaires. Les différences d'intensité peuvent provenir des caractéristiques des appareils expérimentaux utilisés.

Nous nous focalisons sur la zone du diagramme comprise entre les angles $2\theta = 29^\circ$ et $2\theta = 37^\circ$. Les raies de diffraction dans cette zone sont les plus intenses parmi les raies de la sur-structure U_4O_{9-y} . Le diagramme expérimental, celui des 3 structures que nous avons modélisé et celui de la structure issue de l'ajustement Rietveld sont présentés sur la figure 7.15.

Nous voyons plus précisément que les diagrammes simulés ne reproduisent pas parfaitement les raies de diffraction expérimentales. Par exemple, l'intensité de la première raie à $2\theta = 30^\circ$ est légèrement sous-estimée pour tous les diagrammes que nous calculons. Nous notons que parmi les diagrammes de nos structures simulées, la structure rhomboédrique reproduit le mieux le diagramme expérimental. L'intensité de la raie numérotée 2 à $2\theta = 32^\circ$ nous le confirme. En effet, cette raie de diffraction n'apparaît que pour les structures cubiques et orthorhombique que nous décrivons dans la section précédente, et n'est pas présente sur le diagramme expérimental.

De plus, la structure rhomboédrique métastable obtenue précédemment simule mieux le diagramme expérimental que la structure déduite d'un ajustement Rietveld par Baldinozzi. Les intensités des raies numérotées 1 et 3 sont mieux reproduites avec notre phase U_4O_{9-y} . Pour la structure ajustée, ces raies sont moins intenses que les raies expérimentales. Ainsi, ce calcul de diagramme de diffraction montre que la meilleure structure décrivant la phase α U_4O_{9-y} à basse température

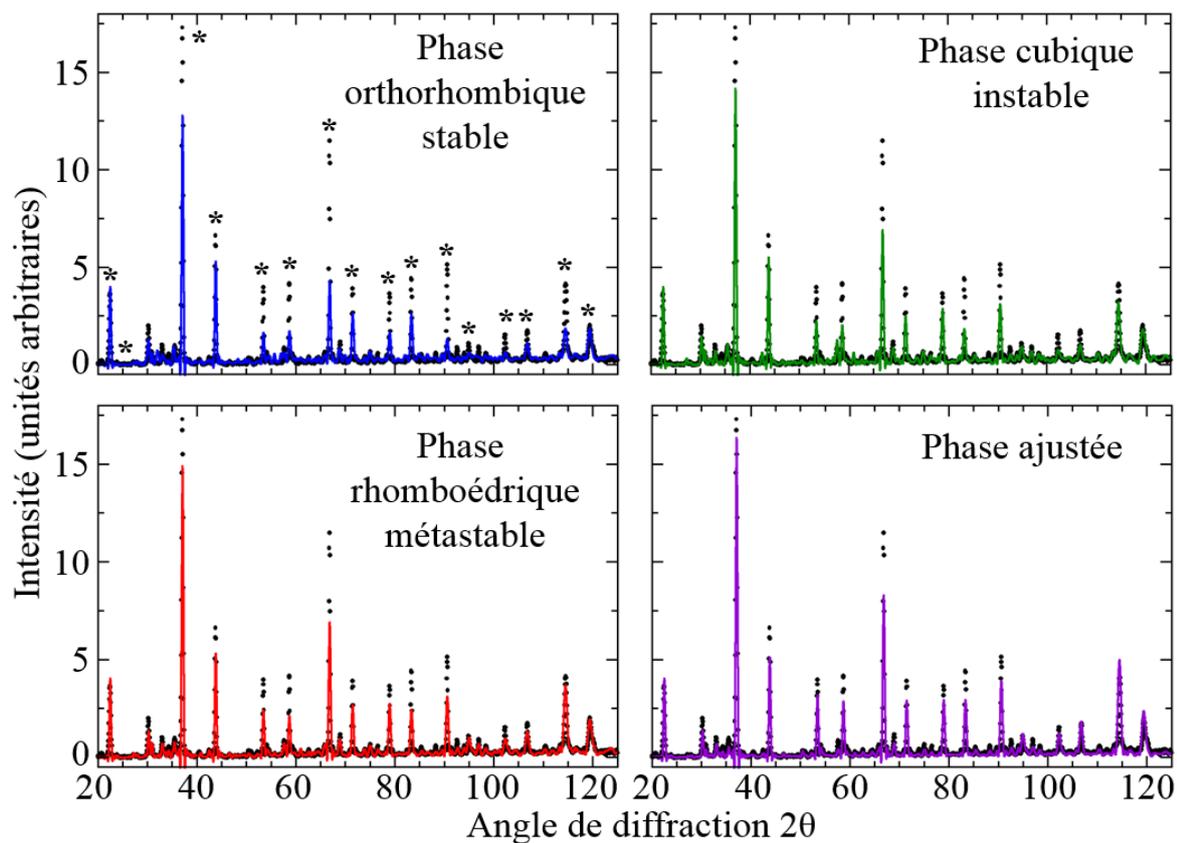


FIGURE 7.14 – Diagrammes de diffraction de neutrons de la phase U_4O_{9-y} . Le diagramme expérimental de la phase α à 1,5K est représenté par des points. Les raies du réseau fluorine sont indiquées par des astérisques.

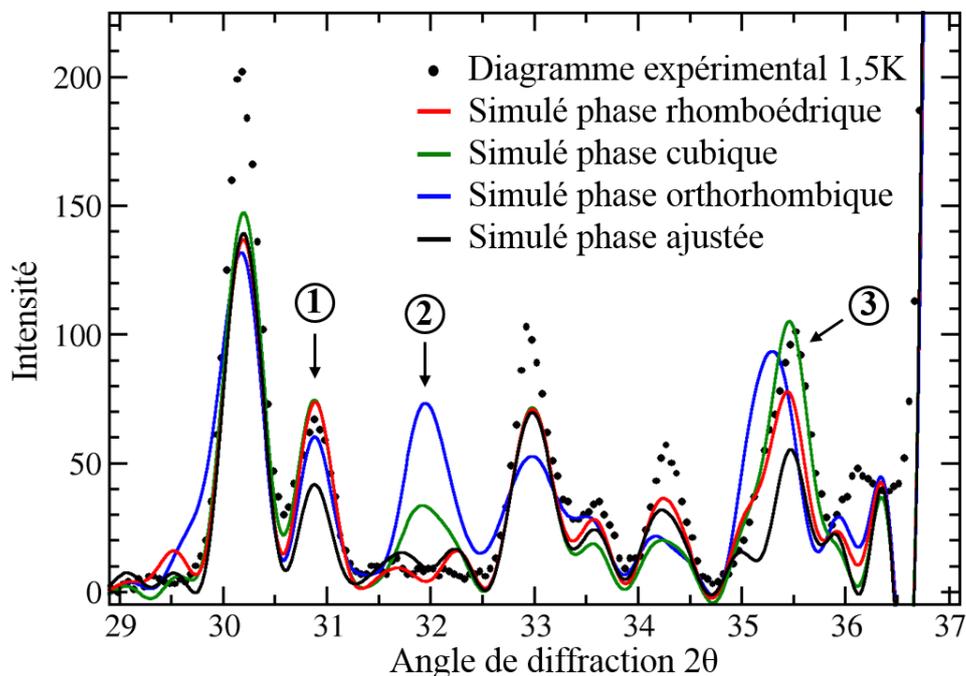


FIGURE 7.15 – Raies de sur-structure du diagramme diffraction de neutrons de la phase U_4O_{9-y} comprises entre $2\theta = 29^\circ$ et $2\theta = 37^\circ$. Le diagramme expérimental à 1,5K est représenté par des points. Le diagramme calculé à partir de la structure ajustée par la méthode Rietveld par G. Baldinozzi est en trait noir. Les différents diagrammes calculés à partir de configurations atomiques simulées sont représentés en traits de couleurs.

est la phase rhomboédrique que nous avons décrite précédemment.

La comparaison directe de la configuration issue de l'affinement Rietveld et de la configuration rhomboédrique simulée est moins pertinente que la reproduction du diagramme expérimental. En effet, le groupe de symétrie laisse beaucoup de degrés de liberté pour ajuster les positions de la structure α U_4O_{9-y} . Seule une partie de ces degrés de libertés de mouvement a été utilisée pour procéder à l'ajustement Rietveld. Il en résulte une structure qui présente des similitudes avec notre phase rhomboédrique, caractéristiques du groupe d'espace $R3c$. En calculant la position moyenne des oxygènes des cuboctaèdres de la structure proposée par Baldinozzi *et al.*, nous voyons que celles-ci sont décalées dans des directions proches de $\langle 100 \rangle$ (comme les cuboctaèdres I_5^{CX} de nos structures simulées), et que les orientations des différents cuboctaèdres sont les mêmes que celles que nous identifions pour la phase rhomboédrique métastable. Cependant, la structure de ces cuboctaèdres est très différente. Ceux de Baldinozzi semblent être composés de 11 interstitiels et de 6 lacunes et ne correspond à aucune des configurations I_5^C , I_5^X et I_5^{CX} observées.

Le fait que les positions des atomes d'oxygène de notre phase U_4O_{9-y} soient très différentes des positions obtenues par Baldinozzi par ajustement Rietveld n'invalide pas notre structure. En effet, bien que la section efficace de l'oxygène soit plus importante en diffraction de neutrons qu'en diffraction de rayon X, le diagramme est tout de même principalement sensible aux positions des atomes d'uranium. Nos calculs indiquent alors que les déplacements des atomes d'uranium de notre phase rhomboédrique sont compatibles avec le diagramme expérimental. Bien entendu, ces déplacements dépendent des positions des atomes d'oxygène et donc de la structure et de l'orientation des cuboctaèdres constituant la phase. Les positions de notre phase rhomboédrique pourraient alors être utilisées pour ajuster par la méthode Rietveld le diagramme de diffraction expérimental et nous pensons qu'elles devraient permettre d'obtenir un meilleur accord qu'avec l'ajustement Rietveld de Baldinozzi. Les positions de Wyckoff de notre configuration rhomboédrique métastable selon la base primitive rhomboédrique du groupe d'espace $R3c$ sont données dans le tableau 7.7.

En conclusion, cette comparaison des phases simulées avec la phase expérimentale nous permet de montrer que la structure reproduisant le mieux la phase expérimentale est la configuration rhomboédrique métastable d' α U_4O_{9-y} . Cette phase reproduit même mieux le diagramme de diffraction de α U_4O_{9-y} que la phase obtenue par ajustement Rietveld. Notre configuration devrait donc à l'avenir être utilisée comme point de départ des ajustements des diagrammes de diffraction expérimentaux. Nous concluons que cette phase rhomboédrique est la phase α U_4O_{9-y} . Nos configurations atomiques nous permettent ainsi de préciser sa structure. Celle-ci est formée de cuboctaèdres décalés I_5^{CX} . Ces configurations de cuboctaèdres n'ont jamais été envisagées expérimentalement. La façon dont ces cuboctaèdres sont orientés permet de reproduire la distorsion rhomboédrique expérimentale.

7.2.4 Évolution de la phase U_4O_{9-y} en température

Nous étudions dans cette section comment évolue la phase U_4O_{9-y} en fonction de la température par dynamique moléculaire. Nous venons de montrer que la phase rhomboédrique métastable que nous avons simulé est la phase α U_4O_{9-y} . Néanmoins, cette structure est métastable vis-à-vis de la phase orthorhombique dans nos calculs. Ainsi, nous nous attendons à rencontrer des difficultés en simulant cette phase à température finie (et nous en rencontrerons). Nous risquons de la voir relaxer vers une configuration de plus basse énergie, ce qui ne devrait pas pouvoir se produire pour la phase orthorhombique. Nous modélisons donc en dynamique moléculaire ces deux phases U_4O_{9-y} : la phase orthorhombique stable, et la rhomboédrique métastable α U_4O_{9-y} , en commençant par cette dernière.

TABLEAU 7.7 – Positions de Wyckoff de la phase U_4O_{9-y} rhomboédrique métastable simulée données dans la base primitive (rhomboédrique) du groupe d'espace $R3c$ n°161. La multiplicité de chaque position est indiquée entre parenthèses. Les positions des atomes d'oxygène formant les cuboctaèdres I_5^{CX} sont notés OCOT1 à OCOT12, et OCOTC pour leur centre.

Wyckoff positions (multiplicity)	x	y	z
U1 (2)	0.000000	0.000000	0.000000
U2 (6)	0.001200	0.242400	0.243600
U3 (6)	0.102600	0.113900	0.741300
U4 (6)	0.112900	0.487000	0.861800
U5 (6)	0.114700	0.239700	0.618800
U6 (6)	0.115600	0.369300	0.497800
U7 (6)	0.116400	0.371200	0.995000
U8 (6)	0.118000	0.856600	0.996400
U9 (6)	0.124000	0.621000	0.747200
U10 (6)	0.235300	0.484900	0.741800
U11 (6)	0.237400	0.357100	0.863000
U12 (6)	0.240200	0.740400	0.984400
U13 (6)	0.241500	0.361100	0.371500
U14 (6)	0.244600	0.244800	0.501600
U15 (6)	0.361800	0.612600	0.987500
U16 (6)	0.364000	0.368600	0.740700
U17 (6)	0.370700	0.749400	0.868200
U18 (6)	0.379100	0.488600	0.620100
U19 (6)	0.489700	0.617800	0.865700
U20 (6)	0.492500	0.495500	0.993000
U21 (6)	0.606900	0.853400	0.970600
U22 (6)	0.613400	0.617800	0.738400
O1 (2)	0.116000	0.116000	0.116000
O2 (2)	0.328800	0.328800	0.328800
O3 (6)	0.001000	0.481100	0.875800
O4 (6)	0.002400	0.511600	0.625100
O5 (6)	0.004000	0.117700	0.494300
O6 (6)	0.005100	0.112400	0.973600
O7 (6)	0.028400	0.651400	0.779000
O8 (6)	0.030300	0.145400	0.279500
O9 (6)	0.100800	0.366500	0.864300
O10 (6)	0.101100	0.243000	0.736800
O11 (6)	0.107400	0.477400	0.734300
O12 (6)	0.111000	0.726700	0.972700
O13 (6)	0.114400	0.360800	0.619000
O14 (6)	0.116000	0.857200	0.871700
O15 (6)	0.116500	0.248500	0.498200
O16 (6)	0.126800	0.356900	0.380200
O17 (6)	0.126900	0.617200	0.618200
O18 (6)	0.133200	0.611200	0.865600
O19 (6)	0.226200	0.239100	0.378300
O20 (6)	0.229700	0.478400	0.864400
O21 (6)	0.234700	0.361400	0.744200
O22 (6)	0.237200	0.244500	0.622300
O23 (6)	0.238000	0.605300	0.987800
O24 (6)	0.240500	0.383300	0.985900
O25 (6)	0.243200	0.754300	0.870700
O26 (6)	0.243300	0.873200	0.997500
O27 (6)	0.245600	0.370700	0.516100
O28 (6)	0.355100	0.728800	0.979500
O29 (6)	0.367100	0.375300	0.869000
O30 (6)	0.370400	0.449200	0.486100
O31 (6)	0.377300	0.504300	0.998700
O32 (6)	0.480300	0.486000	0.861700
O33 (6)	0.611600	0.980500	0.990000
O34 (6)	0.619600	0.624500	0.912700
O35 (6)	0.635300	0.745200	0.747400
O36 (6)	0.751800	0.877600	0.984000
O COTC (6)	0.405700	0.636000	0.753700
O COT1 (6)	0.130100	0.202800	0.876500
O COT2 (6)	0.207100	0.499700	0.624000
O COT3 (6)	0.248500	0.617300	0.785000
O COT4 (6)	0.305200	0.542000	0.555100
O COT5 (6)	0.309700	0.728100	0.733700
O COT6 (6)	0.333333	0.461600	0.709300
O COT7 (6)	0.363600	0.573000	0.864500
O COT8 (6)	0.478200	0.812500	0.845000
O COT9 (6)	0.481000	0.616200	0.654500
O COT10 (6)	0.485300	0.735600	0.935300
O COT11 (6)	0.498400	0.550100	0.750800
O COT12 (6)	0.574900	0.730000	0.855100

Phase $\alpha\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ entre 100K et 600K et identification de la transition $\alpha\text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \beta\text{U}_4\text{O}_{9-y}$

Nous simulons donc dans un premier temps en dynamique moléculaire (DM) cette phase rhomboédrique métastable $\alpha\text{U}_4\text{O}_{9-y}$. Nous avons relaxé des cellules de dimensions $8 \times 8 \times 8 a_0^3$ à 6 températures comprises entre 100K et 600K dans l'ensemble NPT (à pression nulle) pendant une durée de 50 ps à 500 ps. La relaxation de la pression se fait bien entendu avec une liberté triclinique. Nous déterminons pour cette phase l'évolution de l'angle α de la distorsion rhomboédrique, moyennée sur les dernières 10 ps de la simulation.

L'évolution de la distorsion α de la phase rhomboédrique en fonction de la température est présentée sur la figure 7.16. Nous pouvons voir que la distorsion, égale à $90,09^\circ$ à 0K, baisse légèrement dès qu'une agitation thermique est introduite. A température ambiante ($\approx 300\text{K}$), nous reproduisons d'ailleurs exactement la distorsion de $90,078^\circ$ observée par Belbeoch *et al.* [87]! La distorsion diminue à plus haute température. Cela est dû à la désorientation d'une partie des cuboctaèdres. Autrement dit, les cuboctaèdres sont toujours décalés, mais on commence à perdre l'arrangement particulier de ces décalages sur le réseau de sites cuboctaédriques. A 600K, la cellule perd sa symétrie rhomboédrique. La maille devient alors cubique. Cette désorientation peut correspondre expérimentalement à la transition $\alpha\text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \beta\text{U}_4\text{O}_{9-y}$. Cette transition par désorientation de cuboctaèdres décalés est alors semblable à une transition magnétique d'une configuration de spins ordonnés (ferromagnétique ou antiferromagnétique) à une configuration de spins désordonnés (paramagnétique) lorsque l'on fait l'analogie entre les orientations des décalages des cuboctaèdres et des spins d'atomes.

Cependant, lorsque la dynamique moléculaire est poursuivie à cette température, les cuboctaèdres commencent à se réorienter pour faire diminuer l'énergie du système. Certains cuboctaèdres sont alors orientés selon le schéma de la phase orthorhombique la plus stable (voir figure 7.13). La cellule adopte d'ailleurs une forme orthorhombique quasiment tétragonale. Nous pouvons alors en déduire que la phase $\alpha\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ n'est plus stable. Expérimentalement, la transition de α à $\beta\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ se produit à 350K. Il est possible que la cinétique de la désorientation des défauts soit trop lente à plus basse température (400K et 500K) pour que nous observions leur désorientation complète dans des temps de calculs de l'ordre de 10^{-10} s. Nous n'avons pas poursuivi la DM à 600K pour vérifier si la structure convergerait bel et bien vers la phase la plus stable après un temps de calcul plus long. Ainsi, bien que la phase rhomboédrique soit la plus proche de la phase expérimentale, nous concentrons notre étude à température finie sur la phase orthorhombique stable.

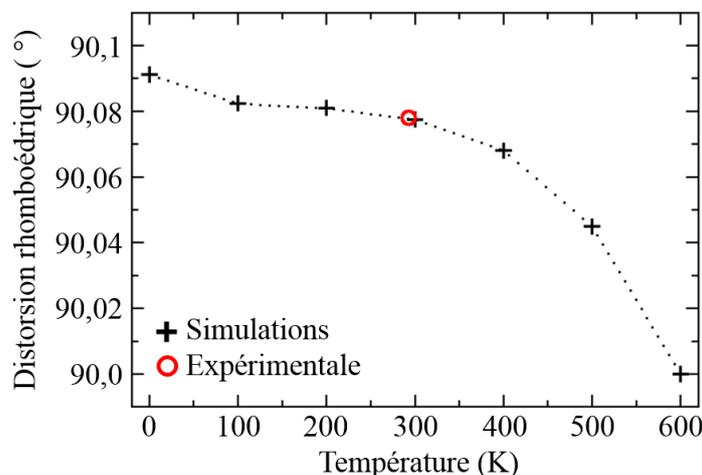


FIGURE 7.16 – Angle de distorsion de la phase $\alpha\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ rhomboédrique métastable simulée en DM en fonction de la température (croix) et distorsion expérimentale observée par Belbeoch *et al.* [87] (cercle rouge).

En résumé, nous modélisons la phase α U_4O_{9-y} en température et reproduisons exactement sa distorsion expérimentale reportée par Belbeoch *et al.* [87] à température ambiante. Nous observons à partir de 400K une désorientation des cuboctaèdres qui est complète à 600K. Celle ci aboutit à la formation d'une phase cubique, comme la phase β U_4O_{9-y} expérimentale. Cette désorientation de cuboctaèdres peut donc correspondre à la transition expérimentale α $U_4O_{9-y} \rightarrow \beta$ U_4O_{9-y} . Cependant, les COTs se réorientent ensuite pour aboutir à une configuration proche de la phase orthorhombique stable.

Procédure de simulation des phases U_4O_{9-y} orthorhombique stable et UO_{2+x} en température et analyse des données de la dynamique moléculaire

Nous continuons alors l'étude de la phase U_4O_{9-y} en simulant la phase orthorhombique stable. Bien que sa structure ne soit pas celle qui reproduit le mieux le diagramme de diffraction expérimental à 1,5K, nous la modélisons en dynamique moléculaire puisque la phase α U_4O_{9-y} tend dans nos calculs à 600K à rejoindre cette configuration plus stable.

Nous avons donc procédé à la modélisation de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable à différentes températures entre 100K et 2000K tous les 100K. Nous sommes parti initialement à chaque température de la structure à 0K que nous avons équilibré durant 100 ps dans l'ensemble NPT. Les positions, les rayons et les pseudo-fonctions de distribution de paires des cuboctaèdres, ainsi que les données thermodynamiques ont été calculées toutes les 0.05 ps durant 50 ps supplémentaires, donc sur 1000 configurations. Toutes ces données ont ensuite été moyennées sur ces configurations. Ces calculs ont été menés également dans des cellules de dimension $8 \times 8 \times 8$ a_0 contenant initialement 96 cuboctaèdres.

A haute température, nous pouvons nous attendre à observer une transition $U_4O_{9-y} \rightarrow UO_{2+x}$. Pour vérifier que la phase que nous obtiendrons alors est bel et bien la phase UO_{2+x} , nous procédons à une seconde série de simulations en DM. Nous partons initialement d'une configuration UO_{2+x} constituée d'interstitiels d'oxygène aléatoirement répartis à la même stœchiométrie que U_4O_{9-y} . Cette configuration est équilibrée en NPT à 2000K durant 100 ps. La configuration finale est alors utilisée pour démarrer une nouvelle DM en faisant diminuer la température de 100K. Nous répétons ce processus jusqu'à une température finale de 1000K. Aux plus basses températures ($< 1400K$), puisque la phase U_4O_{9-y} est sensée être la plus stable, nous équilibrons ces structures sur des plus longues périodes (200 ps à 500 ps suivant la température) pour éventuellement observer la transition $UO_{2+x} \rightarrow U_4O_{9-y}$. Pour simplifier le discours dans la suite de cette section nous nommons ces deux dernières séries de simulations en DM "simulations de U_4O_{9-y} à température croissante" et "simulation de UO_{2+x} à température décroissante" (même si tous les calculs sont réalisés à température constante par paliers).

Nous analysons ces simulations par les outils que nous avons décrits dans la section 7.2.1. Les positions des cuboctaèdres à 4 températures différentes pour la simulation à température croissante sont présentées sur la figure 7.20. Pour ces mêmes simulations, nous présentons également en fonction de la température le paramètre de maille a_0 d'une maille cubique d' UO_2 équivalente à l'équilibre et le rayon moyen des cuboctaèdres sur la figure 7.17. La pseudo-fonction de distribution de paires des cuboctaèdres (pseudo-PDF des COTs) a été calculée et moyennée sur les 50 dernières picosecondes à partir des deux séries de calculs menées. La pseudo-PDF des COTs à différentes températures pour les DM réalisées à partir de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique sont données sur la figure 7.18. Les pseudo-PDFs des COTs pour les calculs en température croissante et décroissante sont comparées à 1000K, 1200K et 1400K sur la figure 7.19. Enfin nous calculons le nombre de cuboctaèdres total dans les cellules à toutes les températures pour les deux séries de calculs effectués. Pour les simulations à température croissante à partir d' U_4O_{9-y} , nous calculons aussi le nombre de COTs qui sont restés sur leurs sites U_4O_{9-y} . La différence entre le nombre de COTs total et sur site nous indique alors le nombre de COTs déplacés. Ces données sont présentées en fonction de la température sur la figure 7.21. Nous discutons de ces résultats suivant la température dans les sous-sections suivantes.

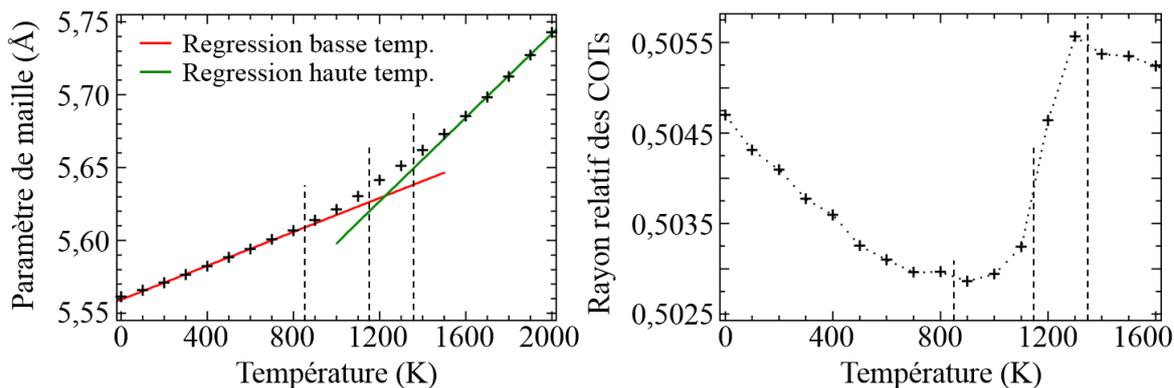


FIGURE 7.17 – Évolution du paramètre de maille a_0 d'une maille cubique d' UO_2 équivalente de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable (à gauche) et du rayon de ses cuboctaèdres (à droite) suivant la température. Les températures indiquées en pointillés correspondent aux transitions de phase décrites sur la figure 7.21.

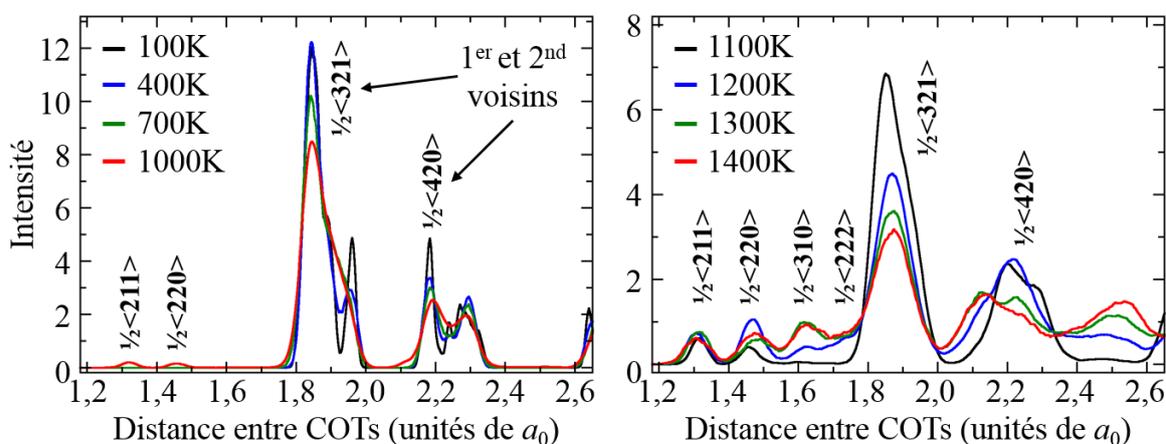


FIGURE 7.18 – Pseudo-PDFs des cuboctaèdres suivant la température de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable à basse température (gauche) et haute température (droite). Les vecteurs du réseau c.f.c correspondant aux pics observés sont indiqués.

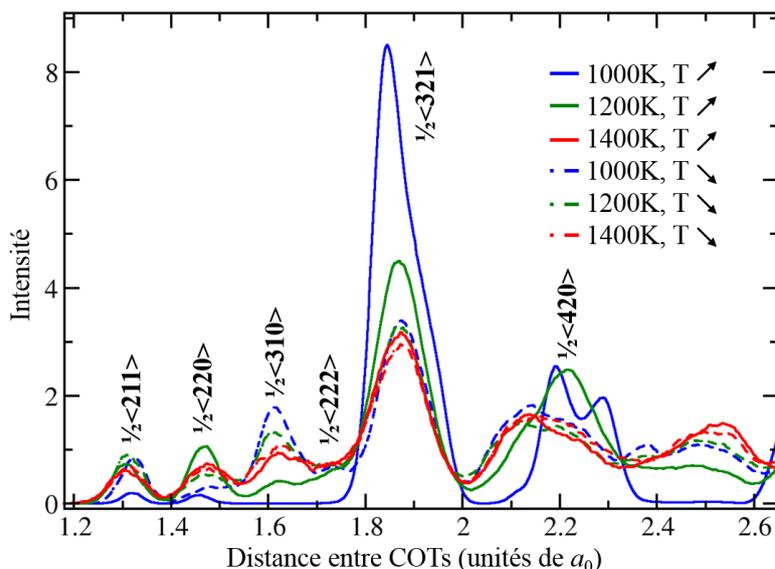


FIGURE 7.19 – Pseudo-PDF des COTs de la phase U_4O_{9-y} (traits pleins) et de la phase UO_{2+x} simulée à température décroissante (traits pointillés). Les vecteurs du réseau c.f.c correspondant aux pics observés sont indiqués.

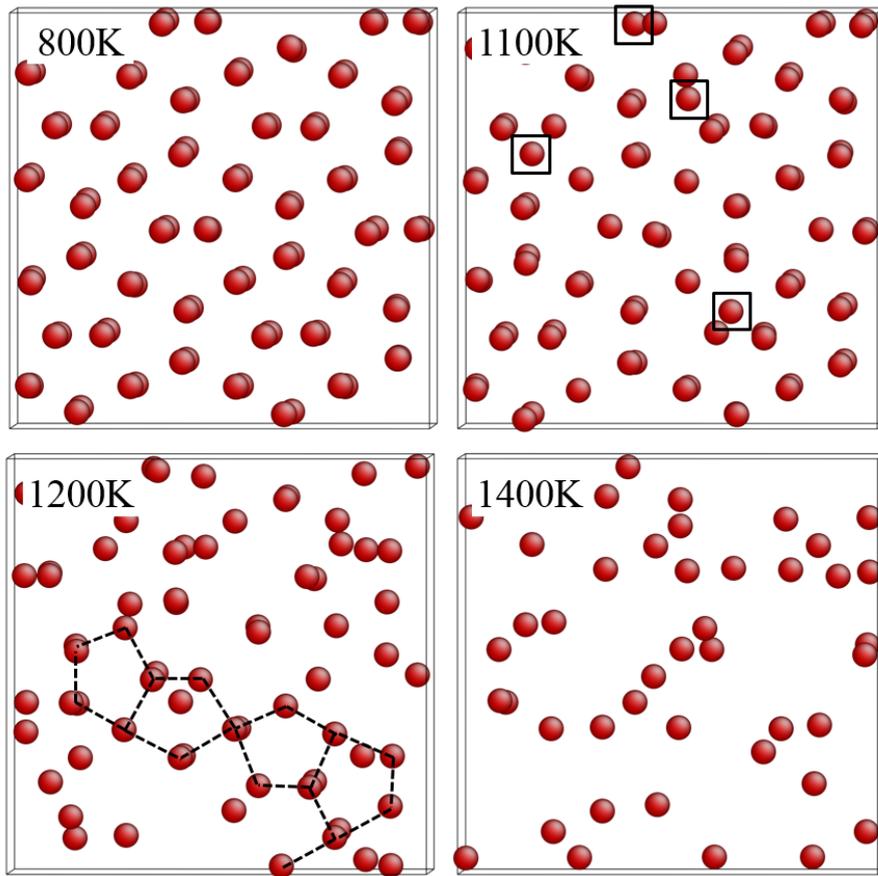


FIGURE 7.20 – Position des cuboctaèdres de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable à 800K, 1100K, 1200K et 1400K. A 1100K, les cuboctaèdres qui ne sont pas sur des sites U_4O_{9-y} sont indiqués par des carrés. A 1200K, les cuboctaèdres sur sites U_4O_{9-y} sont reliés.

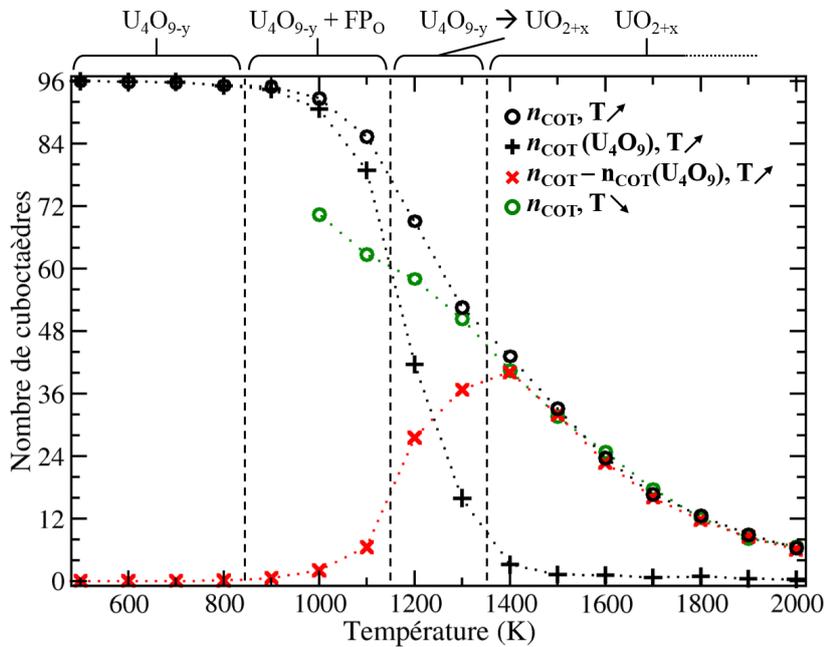


FIGURE 7.21 – Évolution en fonction de la température du nombre de cuboctaèdres dans la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable (ronds noirs), de COTs sur sites U_4O_{9-y} (croix noires), de COTs déplacés (la différence des deux séries précédentes, croix rouges) et de COTs dans UO_{2+x} simulé à température décroissante (ronds verts).

Phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable entre 100K et 800K et relation à la phase βU_4O_{9-y}

Nous discutons d'abord de la structure de la phase U_4O_{9-y} à basse température modélisée à partir de la phase orthorhombique stable. Jusqu'à 800K, la configuration de cette phase à température nulle est préservée. D'une part, tous les cuboctaèdres d' U_4O_{9-y} sont identifiés aux bonnes positions et forment le réseau de COTs d' U_4O_{9-y} . Les positions de COTs à 700K montrées en haut à gauche sur la figure 7.20 en attestent. D'autre part, l'orientation des cuboctaèdres les uns par rapport aux autres (voir figure 7.13) est conservée. Ces orientations particulières se traduisent sur la pseudo-PDF des COTs à basse température à gauche sur la figure 7.18 par la forme prise par le pic de premiers voisins COTs (pic $1/2\langle 321 \rangle$). A 100K, cette distance est scindée en trois sous-pics, d'intensités différentes. Même si ces trois sous-pics s'élargissent avec l'agitation thermique, et même s'ils ne sont alors plus distinguables, la forme particulière asymétrique du pic des premiers voisins est conservée et atteste que l'orientation des COTs est conservée.

Lorsque la température augmente et reste inférieure à 800K, nous remarquons également sur la figure 7.17 que le paramètre de maille de la cellule augmente linéairement et que le rayon moyen relatif des cuboctaèdres diminue. Ce paramètre de maille a aussi été calculé à partir des simulations en DM de la phase U_4O_9 rhomboédrique métastable réalisées entre 100K et 600K et dont nous discutons au début de cette section. Nous observons alors que bien que ces deux paramètres soient initialement différents pour ces deux phases, ils suivent la même évolution entre 100K et 600K. Nous n'observons pas de transition comparable à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ par désorientation des cuboctaèdres pour la phase orthorhombique stable, mais son évolution en température est semblable à celle de la phase U_4O_9 rhomboédrique métastable subissant cette transition. Donc même si les décalages des cuboctaèdres sont orientés de façon particulière alors qu'ils doivent être aléatoires dans la phase β , nous pouvons penser que cet arrangement de décalages ne nous empêche pas de simuler la phase U_4O_{9-y} à plus haute température et comme nous le verrons dans la suite de cette section, d'identifier des transitions similaires à $\beta \rightarrow \gamma$ et la mise en désordre des cuboctaèdres.

De plus, une évolution similaire du rayon des COTs est aussi trouvée expérimentalement par analyse des données de diffraction de neutrons pour la phase βU_4O_{9-y} . Cooper *et al.* [6] montrent que le rayon des COTs est plus faible à 773K qu'à 503K. Desgranges *et al.* [7] constatent que ce rayon de COT diminue entre 300K et 670K. Les phases simulées reproduisent donc la contraction expérimentale des cuboctaèdres.

Ainsi, bien que la phase que nous simulons n'est pas tout à fait identifiable à la phase αU_4O_{9-y} et qu'aucune transition semblable à $\alpha \rightarrow \beta$ ne soit identifiée, cette phase reproduit l'évolution du paramètre de maille et la contraction des cuboctaèdres. Nous pensons donc que l'évolution de cette phase orthorhombique est comparable, mis à part pour les décalages des cuboctaèdres, à l'évolution de la phase expérimentale à plus haute température.

Phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable entre 900K et 1100K et relation à la transition $\beta \rightarrow \gamma$ et à la phase γU_4O_{9-y}

Nous observons ensuite une modification de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable entre 900K et 1100K. On peut voir sur la figure 7.20 qu'à 1100K certains sites d' U_4O_{9-y} sont vacants et que certains cuboctaèdres se sont déplacés. Bien que notre outil de caractérisation nous incite à identifier des déplacements de cuboctaèdres, nous verrons par la suite qu'en réalité, ceux-ci résultent du déplacement d'atomes d'oxygènes d'un COT à un autre. De plus, ces déplacements ne semblent pas modifier l'ordre à longue portée de la structure. Sur la figure 7.21, nous remarquons que le nombre de cuboctaèdres dissous et déplacés est limité (6 à 8 COTs). La phase jusqu'à 1100K semble donc être constituée d'une faible proportion de cuboctaèdres déplacés d'après l'outil de caractérisation que nous utilisons. L'étude de la pseudo-fonction de distribution de paires permet de préciser ce point. Nous voyons sur la figure 7.18 qu'à 1000K et 1100K, le pic correspondant aux distances définie par les vecteurs $1/2\langle 321 \rangle$ n'est plus le premier pic de la PDF. Deux pics $1/2\langle 211 \rangle$

et $1/2\langle 220 \rangle$ apparaissent. Cela nous confirme que quelques cuboctaèdres se déplacent de leur sites U_4O_{9-y} . Cependant, si en moyenne, les cuboctaèdres se déplaçaient dans toutes les directions d'un vecteur élémentaire $1/2\langle 110 \rangle$ du réseau c.f.c par rapport à ces sites, nous devrions voir apparaître d'autres pics sur ces pseudo-PDFs à des distances correspondants aux vecteurs $1/2\langle 310 \rangle$ et $1/2\langle 222 \rangle$. Le fait que ces deux vecteurs de distance entre COTs ne soient pas observés montre qu'un cuboctaèdre d' U_4O_{9-y} dont les premiers voisins COTs sont tous sur les sites des cuboctaèdres ne peut se déplacer que dans 4 directions $1/2\langle 110 \rangle$ particulières parmi les 12 possibles.

Nous avons cherché à comprendre ces dissolutions et ces déplacements limités de cuboctaèdres que nos outils d'analyse mettent en évidence. En examinant les configurations atomiques de ces phases, nous trouvons que ce ne sont pas des cuboctaèdres qui se sont déplacés et dissous mais des paires de Frenkel d'oxygène qui se sont formées. En effet, nous voyons qu'un cuboctaèdre peut émettre un interstitiel d'oxygène et se transformer en agrégat I_4^X . L'interstitiel émis est alors capable de migrer vers un autre cuboctaèdre pour former un nouvel agrégat à 6 oxygènes ajoutés. Ce dernier est formé de deux cuboctaèdres imbriqués (partageant certains de leurs atomes), dont les centres sont séparés d'un vecteur $1/2\langle 110 \rangle a_0$. Ce défaut est représenté sur la figure 7.22 dans le cas où les deux cuboctaèdres adoptent une configuration I_5^C . Nous notons cette structure I_6^C . En pratique, les deux cuboctaèdres imbriqués ont plutôt des structures d' I_5^{CX} ou d' I_5^X . Nous notons alors les défauts I_6^{CX} ou I_6^X . L'un des deux COTs imbriqués occupe toujours un site U_4O_{9-y} . Le deuxième peut alors se placer dans 12 positions différentes par rapport au premier, définies par les vecteurs $1/2\langle 110 \rangle$. A partir de l'analyse des pseudo-PDFs des COTs effectuée précédemment, nous constatons que le deuxième des COTs imbriqués de I_6^{CX} se situe uniquement sur 4 des 12 sites du réseau c.f.c premiers voisins du cuboctaèdre.

La structure de cet agrégat (isolé) à été relaxée à température nulle selon le processus décrit pour les autres défauts dans la section 7.1.1. Le défaut adopte une structure I_6^{CX} d'énergie de liaison $E_l = -0.805$ eV/O₊. Ce défaut est donc presque aussi stable qu'un cuboctaèdre I_5^{CX} ($E_l = -0.808$ eV/O₊). Nous estimons ensuite l'énergie de formation d'un couple I_6^{CX}/I_4^X à partir d'une paire d' I_5^{CX} à +0.330 eV. On peut alors penser que l'énergie de formation d'une paire de Frenkel dans U_4O_{9-y} soit similaire, soit un ordre de grandeur en dessous de l'énergie de formation d'une paire de Frenkel d'oxygène dans UO_2 . A partir de cette énergie de formation, nous calculons que la concentration de ces paires de Frenkel particulières devrait être de l'ordre de 10%. Dans nos simulations, cette concentration correspond à la fraction de cuboctaèdres déplacés identifiés sur

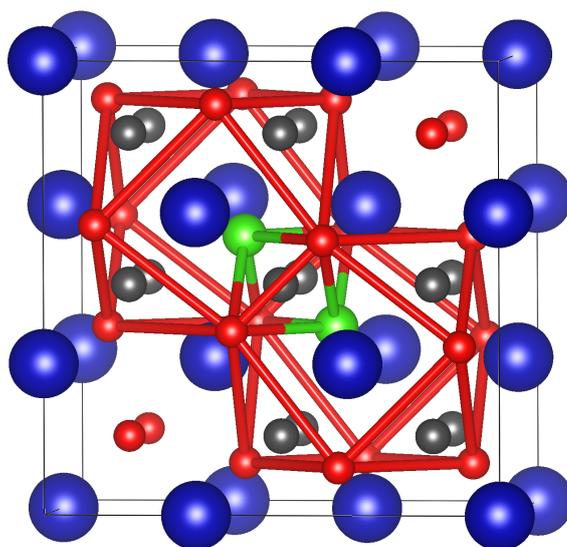


FIGURE 7.22 – Structure d'un double cuboctaèdre I_6^C . Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'oxygène au centre des cuboctaèdres sont en vert clair et les lacunes d'oxygènes sont en noir.

la figure 7.21 environ égale à 8/96 COTs à 1100K, donc proche de 10%. Cet argument nous montre que la formation de ces défauts est bel et bien envisageable expérimentalement à des températures de l'ordre de 1000K.

Nous pouvons comparer cette phase à γ U_4O_{9-y} observée expérimentalement. Les deux phases apparaissent à la même température (825K pour γ U_4O_{9-y} , entre 800K et 900K dans nos simulations) et sont stables jusqu'à la transition vers la phase UO_{2+x} dans les deux cas (nous confirmons ce point plus bas dans nos simulations). La transition β $U_4O_{9-y} \rightarrow \gamma$ U_4O_{9-y} est iso-symétrique et est expérimentalement caractérisée par une discontinuité de la variation du paramètre de maille cubique. Les études expérimentales indiquent une contraction de la maille de γ U_4O_{9-y} par rapport à celle de β U_4O_{9-y} [7; 87]. A l'inverse, nos résultats indiquent une augmentation plus rapide du paramètre de maille avec la température dans la phase γ U_4O_{9-y} simulée. La discontinuité de variation est néanmoins observée à des températures similaires. D'après Desgranges *et al.* [7], elle peut être reliée à l'échelle atomique à une modification de la forme des cuboctaèdres et à une évolution de leur volume : ce dernier ne diminue plus, comme pour la phase modélisée identifiée à β U_4O_{9-y} mais devient constant en fonction de la température. Dans notre étude, nous pouvons voir que le paramètre de maille commence à s'éloigner de la tendance linéaire à basse température à 900K, et que le rayon des COTs ne diminue plus mais augmente légèrement avec la température (qui doit provenir de la présence de défauts I_6^{CX} , identifiés comme des COTs avec notre outil). De plus, la variation expérimentale de la forme des COTs entre les phases β U_4O_{9-y} et γ U_4O_{9-y} pourrait s'expliquer par la présence des agrégats I_4^X et I_6^{CX} qui n'ont pas la même forme que les COTs dans la phase γ U_4O_{9-y} uniquement et qui ne sont pas pris en compte dans les modèles de phase γ U_4O_{9-y} construits à partir de la diffraction de neutrons. Les diagrammes de diffraction de neutrons pourraient donc être réajustés pour prendre en compte la présence de ces agrégats I_4^X et I_6^C dans la phase γ U_4O_{9-y} . Les tendances expérimentales sont donc qualitativement reproduites dans nos simulations.

Ainsi, bien que la phase orthorhombique stable que nous simulons ne corresponde pas à la phase β U_4O_{9-y} expérimentale, elle subit une transition à la même température environ que la transition β $U_4O_{9-y} \rightarrow \gamma$ U_4O_{9-y} , et est caractérisée par une variation de l'évolution du paramètre de maille et du rayon des cuboctaèdres, comme la transition β $U_4O_{9-y} \rightarrow \gamma$ U_4O_{9-y} . Dans nos calculs, cette transition se produit par formation d'une faible fraction ($\approx 10\%$) de paires de Frenkel particulières, pour lesquelles "l'interstitiel" et la "lacune" d'oxygène se localisent sur des cuboctaèdres, formant de ce fait respectivement un agrégat I_4^X et un nouvel agrégat I_6^{CX} , semblable à deux COTs I_5^{CX} imbriqués.

Nous en déduisons donc que γ U_4O_{9-y} peut être une phase proche de β U_4O_{9-y} , c'est à dire une phase U_4O_{9-y} cubique constituée de cuboctaèdres décalés I_5^{CX} , dont les orientations sont aléatoires d'après nos conclusions précédentes. Cette phase se différencierait de β U_4O_{9-y} par la présence d'interstitiels et de lacunes d'oxygène particuliers qui ne sont pas isolés et possèdent une énergie de formation très faible. Ces défauts ponctuels se localisent au niveau d'une partie des cuboctaèdres pour les transformer en agrégats à +4 ou +6 atomes d'oxygène. La présence de ces autres agrégats peut expliquer la variation de forme des COTs déduite expérimentalement de mesures de diffraction de neutrons. Nous pensons alors que ces mesures expérimentales devraient être réanalysées en prenant en compte la présence de ces défauts particuliers.

Évolution de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable à partir de 1200K. Identification de la transition $U_4O_{9-y} \rightarrow UO_{2+x}$ et caractérisation de la phase UO_{2+x}

Lorsque l'on poursuit la simulation en dynamique moléculaire de la phase U_4O_{9-y} orthorhombique stable à des températures plus élevées, on observe une transition vers une phase désordonnée se produisant entre 1150K et 1350K. Nous nommons temporairement cette nouvelle phase U_4O_{9-y} désordonnée (nous l'identifierons par la suite à la phase UO_{2+x}). Celle-ci contient toujours des cuboctaèdres. Nous pouvons voir sur la figure 7.20 qu'à 1200K la structure est partielle-

ment désordonnée. Une faible proportion de cuboctaèdres seulement occupent les sites U_4O_{9-y} . A 1400K, les COTs semblent complètement désordonnés. Justement, sur la figure 7.21, le nombre de cuboctaèdres calculés sur les sites d' U_4O_{9-y} chute drastiquement à partir de 1200K puis diminue plus doucement à partir de 1400K. Il est nul à 1600K. Lors de la transition, la pseudo-PDF des COTs est modifiée. Nous voyons apparaître deux pics correspondant aux vecteurs $1/2\langle 310 \rangle$ et $1/2\langle 222 \rangle$. La pseudo-PDF des COTs change également après le pic des premiers voisins COTs $1/2\langle 321 \rangle$. A partir de 1400K, même si le nombre de COTs sur sites U_4O_{9-y} n'est pas tout à fait nul, la pseudo-PDF des COTs ne varie plus. La variation du paramètre de maille est plus importante à haute température dans la phase U_4O_{9-y} désordonnée. La tendance est toujours linéaire mais l'expansion thermique est plus élevée dans U_4O_{9-y} désordonné que dans U_4O_{9-y} ordonné. Cette seconde tendance linéaire est rejointe entre 1200K et 1400K. Le rayon des cuboctaèdres à droite sur la figure 7.17 augmente fortement lors de la transition, puis stagne.

A haute température, nous observons toujours des cuboctaèdres, même s'ils sont désordonnés. Le nombre moyen de COTs identifiés est de l'ordre de 50% du nombre de COTs initialement présent à 1350K (la fin du régime transitoire), puis décroît lentement. A 2000K, nous identifions toujours une faible fraction de COTs. Du à l'agitation thermique, ils sont plus mobiles et leur structure ne peut pas être déterminée précisément. Les agrégats se forment, migrent et se dissolvent et se reforment *etc...* rapidement. Nos calculs indiquent en tout cas une forte hétérogénéité de concentration locale d'oxygène et des cuboctaèdres identifiables à une position donnée sur des courts laps de temps (<0,5 ps).

Nous notons également sur la figure 7.18 représentant les pseudo-fonctions de distribution de paires de cuboctaèdres que les intensités des pics $1/2\langle 211 \rangle$, $1/2\langle 220 \rangle$, $1/2\langle 310 \rangle$ et $1/2\langle 222 \rangle$ correspondant à des courtes distances entre COTs restent très faible à haute température (>1400K). Cela nous indique que les COTs ne sont pas répartis complètement aléatoirement dans la cellule. En effet, si la répartition était tout à fait aléatoire, l'intensité du pic principal ($1/2\langle 321 \rangle$) devrait être deux fois plus élevée que celle du pic $1/2\langle 310 \rangle$ (car il y a deux fois plus de vecteurs équivalents $1/2\langle 321 \rangle$ que de vecteurs $1/2\langle 310 \rangle$). Sur nos simulations, le pic principal a une intensité plus élevée que cela. Ainsi, même dans la phase U_4O_{9-y} désordonnée, les COTs ont tendance à vouloir rester éloignés les uns des autres. On peut alors penser que la sphère de rayon égal à $1,871 a_0$ (la distance premiers voisins COTs dans U_4O_{9-y} , soit la norme du vecteur $1/2\langle 321 \rangle a_0$) définisse un volume d'exclusion partiel pour les cuboctaèdres, et que même à haute température, les COTs cherchent à respecter ce volume d'exclusion.

Les simulations réalisées en température décroissante à partir d'une phase UO_{2+x} constituée initialement d'interstitiels placés aléatoirement nous permettent de confirmer que la phase désordonnée dont nous venons de discuter est bel et bien UO_{2+x} . En effet, nous observons qu'entre 1600K et 2000K, les structures obtenues par les deux types de calcul sont tout à fait similaire, aussi bien au niveau du nombre de COTs identifié, de leur pseudo-PDFs (voir figure 7.19), de leur rayon ou des grandeurs thermodynamiques. A 1400K et 1500K, les deux structures obtenues par les deux approches sont légèrement différentes. Nous pensons qu'à ces températures, l'équilibre thermodynamique n'est pas tout à fait atteint. Si l'on diminue encore la température sur les simulations réalisées à partir d' UO_{2+x} , nous n'observons pas de transition vers la phase U_4O_{9-y} , même avec des temps de simulation de l'ordre de 500 ps. La structure désordonnée des cuboctaèdres d' UO_{2+x} est conservée. Les pseudo-PDFs à température décroissante présentées sur la figure 7.19 sont similaires. De même, nous ne voyons pas d'évolution notable du rayon des COTs ou du paramètre de maille.

Nous pouvons enfin comparer ces derniers résultats aux expériences. Comme nous l'avons déjà énoncé plusieurs fois, la phase U_4O_{9-y} est stable jusqu'à 1400K puis disparaît au profit de l' UO_{2+x} . Dans nos calculs, la transition s'opère à des températures plus faibles, entre 1150K et 1350K. Néanmoins, d'après le diagramme de phase présenté en figure 7.1 au début de ce chapitre, U_4O_{9-y} est stable monophasé jusqu'à environ 1280K à la stœchiométrie exacte $O/U = 2,234375$. Il

y a ensuite une zone diphasée $\text{UO}_{2+x} + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ puis la phase UO_{2+x} domine au dessus de 1380K environ. Cette zone diphasée peut être comparée au large domaine de transition entre 1150K et 1350K que nous observons. Bien que nos faibles tailles de cellules de simulation ne nous permettent pas réellement d'observer la coexistence des deux phases, nous pouvons néanmoins voir sur la figure 7.20 qu'à 1200K, les COTs qui conservent la structure U_4O_{9-y} sont localisés dans la partie basse de la cellule uniquement. Ainsi, nous pouvons penser que pour de plus grandes tailles de cellules et des plus longs temps de simulation, la séparation des phases pourrait se produire. Cette simulation est cependant trop coûteuse en temps de calcul pour être réalisée.

Pour conclure cette sous-section, nous avons observé la transition de la phase U_4O_{9-y} constituée de cuboctaèdres ordonnés vers une phase constituée de cuboctaèdres désordonnés entre 1150K et 1350K. Le nombre de cuboctaèdres présent dans cette phase désordonnée au delà de 1350K diminue avec la température, mais même à 2000K, une petite quantité de cuboctaèdres est toujours présente. Ces cuboctaèdres désordonnés ne sont pas complètement aléatoirement répartis : ils respectent partiellement un volume d'exclusion de rayon $1.871 a_0$, soit la distance entre cuboctaèdres dans la phase U_4O_{9-y} ordonnée à plus basse température. Nous avons pu identifier cette phase à haute température à UO_{2+x} en comparant les configurations à celles obtenues par simulation de UO_{2+x} à partir d'interstitiels aléatoirement répartis à 2000K, et montrons ainsi que l'on reproduit la transition $\text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \text{UO}_{2+x}$, à une température proche de la transition expérimentale.

Résumé

Nous résumons les différentes conclusions et hypothèses que l'on a pu formuler pour décrire la phase U_4O_{9-y} à température nulle par minimisation d'énergie et son évolution en température par dynamique moléculaire :

- La phase U_4O_{9-y} est formée de cuboctaèdres I_5^{CX} qui sont décalés dans une direction $\langle 100 \rangle$ par rapport au cuboctaèdre parfaitement symétrique I_5^C . Ces cuboctaèdres sont plus stables lorsqu'ils forment l'arrangement particulier d' U_4O_{9-y} que lorsqu'ils sont isolés. U_4O_{9-y} se décline en trois phases α , β et γ U_4O_{9-y} suivant la température.
- La phase α U_4O_{9-y} simulée à basse température est presque cubique car elle possède une faible distorsion rhomboédrique. Celle-ci s'explique par la façon dont les I_5^{CX} s'orientent les uns par rapport aux autres (voir figure 7.12). La moyenne des orientations des cuboctaèdres dans cette phase est colinéaire au vecteur $[111]$. Cette structure atomique d' α U_4O_{9-y} reproduit le diagramme de diffraction de neutrons expérimental à 1,5K. Elle n'est néanmoins pas la phase la plus stable dans nos simulations. La plus stable est orthorhombique et présente un autre arrangement d'orientations de cuboctaèdres.
- La transition α $U_4O_{9-y} \rightarrow \beta$ U_4O_{9-y} se produit à 350K par la désorientation de ces cuboctaèdres. La phase β U_4O_{9-y} est alors constituée de cuboctaèdres I_5^{CX} orientés aléatoirement. L'orientation moyenne des cuboctaèdres devient nulle dans la phase β U_4O_{9-y} , ce qui explique la perte de la distorsion rhomboédrique et la transition vers une symétrie cubique.
- La transition β $U_4O_{9-y} \rightarrow \gamma$ U_4O_{9-y} se produit à 825K expérimentalement par formation d'une faible quantité d'interstitiels et de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. Ces défauts d'oxygène se localisent au niveau de certains cuboctaèdres pour modifier leur structure. Des agrégats à +4 atomes d'oxygène et +6 atomes d'oxygène sont ainsi formés, et expliquent la modification de la forme des cuboctaèdres dans γ U_4O_{9-y} , déduite expérimentalement de mesures de diffraction de neutrons.
- La transition γ $U_4O_{9-y} \rightarrow UO_{2+x}$ se produit à 1400K par dissolution et déplacement de cuboctaèdres. Il reste néanmoins de nombreux cuboctaèdres dans la phase UO_{2+x} ainsi formée. Ces cuboctaèdres désordonnés ne sont pas tout à fait aléatoirement répartis. La plupart d'entre eux respectent un volume d'exclusion de rayon $1.871 a_0$, soit la distance premiers voisins entre les cuboctaèdres de la phase U_4O_{9-y} ordonnée.

Summary

We sum up the various conclusions and hypothesis that we formulated to describe the U_4O_{9-y} phase at zero temperature by energy minimization and its evolution at finite temperature by molecular dynamics :

- U_4O_{9-y} phase is made of I_5^{CX} cuboctahedra which are shifted in a $\langle 100 \rangle$ direction with respect to the symmetric cuboctahedron I_5^C . These cuboctahedra are more stable when they form the arrangement of U_4O_{9-y} than when they are isolated. U_4O_{9-y} declines in three phases, α , β and γ U_4O_{9-y} depending on the temperature.
- The α U_4O_{9-y} phase at low temperature is nearly cubic with a small rhomboedral distortion. This distortion is explained by the way I_5^{CX} cuboctahedra orientate relative to each other (see figure 7.12). Their mean orientation is colinear to the $[111]$ vector. This atomic structure of α U_4O_{9-y} reproduces the experimental neutron diffraction pattern of U_4O_{9-y} at 1.5K. However, it is not the most stable phase in our calculations. The most stable one is orthorhombic and shows a different arrangement of cuboctahedra orientations.
- The α $U_4O_{9-y} \rightarrow \beta$ U_4O_{9-y} occurs at 350K through a process of cuboctahedra desorientation. β U_4O_{9-y} phase is therefore made of randomly oriented I_5^{CX} clusters. The cuboctahedra have in average no orientation in β U_4O_{9-y} , which explains the loss of the rhomboedral distortion and the transition to a cubic symmetry.
- The β $U_4O_{9-y} \rightarrow \gamma$ U_4O_{9-y} phase transition occurs at 825K by the formation of a few oxygen interstitials and vacancies in the crystalline lattice. These oxygen defects are located on cuboctahedra and modify their structure. Some oxygen clusters with 4 and 6 excess oxygen are thus formed, and explain the modification of the cuboctahedron shape in γ U_4O_{9-y} experimentally derived from neutron diffraction experiments.
- The transition γ $U_4O_{9-y} \rightarrow UO_{2+x}$ occurs at 1400K through the dissolution and displacement of the U_4O_{9-y} cuboctahedra. There is still a significant amount of cuboctahedra in UO_{2+x} . The clusters are disordered but not completely randomly distributed. Most of them abide by an exclusion volume of radius $1.871 a_0$, which is the first neighbour distance between cuboctahedra in the ordered U_4O_{9-y} phase.

7.3 Étude du diagramme de phase entre UO_2 et U_4O_{9-y}

Nous tentons dans cette section de modéliser le diagramme de phase de l'oxyde sur-stœchiométrique en dynamique moléculaire entre UO_2 et U_4O_{9-y} . Nous verrons dans un premier temps si la phase U_4O_{9-y} peut précipiter dans UO_2 à basse température. Dans toute cette section, nous notons UO_{2+c} la phase UO_2 sur-stœchiométrique se formant dans le régime biphasé pour ne pas la confondre avec la phase UO_{2+x} se formant à plus haute température. Nous parlerons donc par exemple du domaine de stabilité de $\text{UO}_{2+c} + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ ou de UO_{2+x} . Nous étudions ensuite la phase UO_{2+x} à haute température par une approche géométrique tout d'abord, puis par dynamique moléculaire dans UO_{2+x} à $x = 0,156$. Nous présentons ensuite les calculs Monte-Carlo que l'on pourrait mener pour compléter la modélisation du diagramme de phase. Enfin, nous résumerons les éléments que l'on peut conclure ou supposer sur la compréhension de cette partie du diagramme.

7.3.1 Stabilité de la phase U_4O_{9-y} dans UO_2 à température nulle

Nous avons d'abord voulu déterminer si la phase U_4O_{9-y} pouvait se former dans UO_{2+x} à température nulle. Nous avons déjà vu dans les sections précédentes de ce chapitre que les cuboctaèdres I_5^{CX} étaient les agrégats d'interstitiels d'oxygène les plus stables dans UO_2 . Nous avons aussi pu voir que ces cuboctaèdres étaient plus stables lorsqu'ils formaient la phase UO_{2+x} . Pour savoir si U_4O_{9-y} peut précipiter dans UO_{2+x} , nous déterminons si d'autres arrangements de cuboctaèdres à différentes stœchiométries peuvent être plus stables qu'un mélange $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ de même stœchiométrie.

Nous modélisons pour cela différents arrangements aléatoires de cuboctaèdres à différentes stœchiométries. Nous avons pu voir dans la section 7.2.4 qu'à haute température à la stœchiométrie de U_4O_9 , la phase UO_{2+x} était constituée de cuboctaèdres désordonnés, et qu'une grande partie de ces cuboctaèdres se situaient les uns par rapport aux autres à des distances égales à $d_{\min} = \|1/2 < 321 >\|$ ($1,871 a_0$). Même s'ils étaient parfois à des distances inférieures, nous n'avons alors jamais observé deux COTs à une distance inférieure au vecteur $d_{\min} = \|1/2 < 211 >\|$ ($1,225 a_0$). Nous définissons des volumes d'exclusion à partir de ces distances pour construire des configurations aléatoires de cuboctaèdres.

Nous avons simulé à température nulle, par minimisation d'énergie (seuil de force de 10^{-4} eV/Å) avec une relaxation de volume des arrangements aléatoires de cuboctaèdres à différentes stœchiométries. Nous considérons initialement des super-cellules de fluorine de dimensions $8 \times 8 \times 8 a_0^3$. Dans U_4O_{9-y} , ces super-cellules contiennent 96 cuboctaèdres. Pour chaque stœchiométrie, nous avons considéré 20 configurations aléatoires avec un volume d'exclusion de rayon égal à la norme de $1/2 < 211 >$. Nous avons inséré aléatoirement de 8 à 96 cuboctaèdres, avec un pas de 8 cuboctaèdres, soit 12 stœchiométries différentes. Les énergies de ces configurations sont représentées en bleu sur la figure 7.23.

Nous construisons d'autres cellules avec un volume d'exclusion plus élevé. Jusqu'à la stœchiométrie $\text{O}/\text{U} = 2,14$ (56 COTs dans la cellule), nous avons considéré 10 configurations aléatoires de COTs avec une sphère d'exclusion de rayon $\|1/2 < 321 >\|$. Au delà de cette stœchiométrie, nous ne parvenons plus à insérer suffisamment de COTs. Nous diminuons alors le volume d'exclusion en prenant $\|1/2 < 310 >\|$ ($1,581 a_0$) entre $2,14 < \text{O}/\text{U} < 2,20$ (60 à 80 COTs) puis en prenant $\|1/2 < 220 >\|$ ($1,414 a_0$) au delà de $\text{UO}_{2,20}$. Nous avons au total simulé 24 stœchiométries entre UO_2 et U_4O_{9-y} avec ce volume d'exclusion variable, de 4 à 96 cuboctaèdres avec un incrément de 4 cuboctaèdres. Les énergies de ces configurations sont représentées en rouge sur la figure 7.23.

Nous modélisons également un pseudo-mélange de phases $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ en insérant aléatoirement des cuboctaèdres sur les sites d' U_4O_{9-y} à différentes stœchiométries. Pour cette troisième série de relaxations, nous avons aussi considéré de 4 à 96 COTs avec un incrément de 4 COTs, et 10 configurations aléatoires par stœchiométrie. Les énergies de ces configurations sont représentées en vert sur la figure 7.23.

Il est important de noter cette distribution aléatoire de COTs sur sites U_4O_{9-y} ne modélise

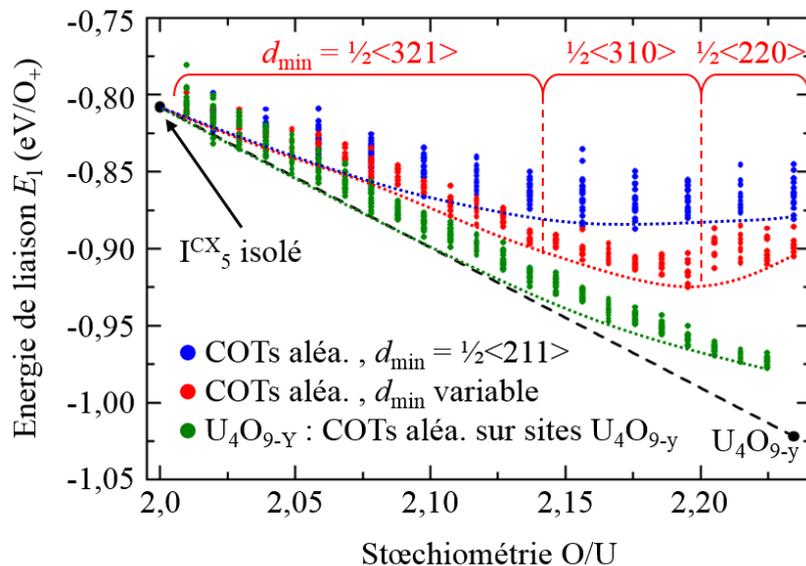


FIGURE 7.23 – Énergies de liaison (en eV/O₊) de différentes configurations aléatoires de cuboctaèdres en fonction de la stœchiométrie (points rouges, verts et bleus). Les énergies de liaison de U₄O_{9-y} (phase orthorhombique) et d'un cuboctaèdre I₅^{CX} sont indiquées en noir.

pas une phase désordonnée telle que UO_{2+x}. Puisque les COTs sont sur les mêmes sites cristallographiques que les COTs d'U₄O_{9-y}, nous simulons une phase proche d'U₄O_{9-y}, mais à une stœchiométrie plus faible. Si une telle phase se formait expérimentalement, elle serait donc identifiée comme une phase U₄O_{9-y} fortement sous-stœchiométrique, que nous notons U₄O_{9-y} pour éviter toute confusion.

Après avoir supprimé de nos résultats les rares configurations pour lesquelles le volume n'a pas été relaxé (pression résiduelle supérieure à 10 MPa), nous calculons l'énergie de liaison des différentes structures en eV par atome d'oxygène ajouté comme nous l'avons fait précédemment pour les agrégats isolés ou pour la phase U₄O_{9-y}. Ces énergies sont présentées sur la figure 7.23. Nous traçons également sur cette figure la droite passant par l'énergie de liaison d'un COT isolé le plus stable et de la phase U₄O_{9-y} la plus stable.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces résultats. Premièrement, on note que les configurations aléatoires de cuboctaèdres, quelle que soit la taille de la sphère d'exclusion choisie et la stœchiométrie sont toujours moins stables qu'une structure U₄O_{9-y} composée de cuboctaèdres placés sur sites U₄O_{9-y}. Cette structure U₄O_{9-y} a d'ailleurs une énergie légèrement supérieure à celle résultante d'une combinaison linéaire des énergies d'UO₂ et d'U₄O_{9-y}, sauf pour quelques configurations à la stœchiométrie O/U = 2,02. Aux plus fortes stœchiométries, l'énergie dépend alors non seulement de la position des COTs mais aussi en partie de leur orientation. La différence d'énergie entre ces configurations aléatoires et la combinaison linéaire UO₂ + U₄O_{9-y} devient de ce fait plus importante. Nous concluons donc que le mélange UO₂ + U₄O_{9-y} est toujours le plus stable entre UO₂ et U₄O_{9-y}.

Dans un second temps, on voit que les configurations aléatoires obtenues sont plus stables lorsque le rayon de la sphère d'exclusion est égal à $\|1/2 \langle 321 \rangle\|$. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante, mais on peut déjà en déduire qu'à une stœchiométrie inférieure à O/U ≈ 2,14 dans UO_{2+x}, les COTs auront tendance à respecter cette distance minimale $\|1/2 \langle 321 \rangle\| = 1,871a_0$.

Enfin, nous avons également voulu vérifier si la phase U₄O_{9-y} était plus stable qu'un mélange de phases UO₂ et U₃O₇. Nous avons pour cela modélisé à température nulle plusieurs structures d'U₃O₇ proposées dans la littérature. Deux de ces structures sont tétraogonales, et sont constituées de 20 cuboctaèdres dans des super-cellules d'UO₂ de dimension 5x5x3 a₀. Ces cellules contiennent 300 atomes d'uranium et 700 atomes d'oxygène. Leur stœchiométrie vaut alors exactement O/U =

TABLEAU 7.8 – Énergies de liaison des cuboctaèdres des phases U_3O_7 simulées (en eV/O₊).

Structure	αU_3O_7	βU_3O_7	U_3O_{7-z}
Figure	Nowicki [103] fig. 8.c	Nowicki [103] fig.8.b	Desgranges [84] fig. 5
E_l (eV/O ₊)	-0,963	-0,870	-0,884

7/3. Nous les nommons αU_3O_7 et βU_3O_7 . Elles ont été décrites par Nowicki *et al.* [103]. La troisième et dernière structure que nous considérons contient 16 COTs ordonnés dans une supercellule $4 \times 4 \times 4 a_0$. Elle a été décrite par Desgranges *et al.* [84]. Elle contient 256 U et 592 O pour un rapport O/U légèrement inférieur à 7/3, valant 2,3125. Nous la notons U_3O_{7-z} . Les énergies de liaison par atome d'oxygène ajouté sont reportées dans le tableau 7.8. Ces trois phases ont des énergies supérieures à celle d' U_4O_{9-y} (-1,022 eV/O₊). Le mélange $UO_2 + U_3O_7$ à O/U = 2,234 sera donc moins stable que la phase U_4O_{9-y} .

7.3.2 Structure de la phase UO_{2+x} à haute température

Nous décrivons dans cette section la phase UO_{2+x} stable à haute température entre UO_2 et U_4O_{9-y} sur le diagramme de phase 7.1. Puisqu'un cuboctaèdre isolé est stable jusqu'à environ 1600K (voir section 7.1.4) et qu'à O/U = 2,234, UO_{2+x} est composée de cuboctaèdres en quantité dépendant de la température, nous en déduisons qu'à de plus basses stœchiométries, UO_{2+x} est aussi constituée de COTs répartis aléatoirement. Des configurations aléatoires de COTs ont été étudiées dans la section précédente. Nous avons alors vu qu'une distance minimale $\|1/2 < 321 >\|$ entre cuboctaèdres était préférée dans ces configurations, mais que nous n'arrivons pas à former systématiquement de telles configurations aléatoires à des stœchiométries supérieures à 2,14 par manque d'espace libre. Dans UO_{2+x} à O/U = 2,234, certains cuboctaèdres sont situés à des distances inférieures à $\|1/2 < 321 >\|$, même si cette distance reste préférée.

Nous pouvons alors former deux structures UO_{2+x} différentes suivant la stœchiométrie : une structure aux faibles ratios O/U, respectant scrupuleusement cette distance minimale, et une structure à un ratio O/U plus élevé ne pouvant plus respecter le volume d'exclusion ainsi défini. Nous avons déterminé la stœchiométrie de transition entre ces deux phases hypothétiques en calculant, suivant le ratio O/U, la probabilité de pouvoir insérer tous les cuboctaèdres en respectant le volume d'exclusion. Ces probabilités ont été calculées sur 200 essais dans des cellules de dimension $8 \times 8 \times 8 UO_2$. Elles sont représentées sur la figure 7.24 et a été ajustée par une fonction sigmoïde. La limite de stœchiométrie (correspondant à une probabilité de 50% de réussir l'essai d'insertion) est alors égale à O/U = 2,143. Cette stœchiométrie est indiquée en trait noir en pointillés sur le diagramme de phase 7.1 au début de ce chapitre.

On remarque que cette limite correspond à celle à partir de laquelle la température de transition $UO_{2+\epsilon} + U_4O_{9-y} \rightarrow UO_{2+x}$ croît plus rapidement avec la stœchiométrie. Cette caractéristique pourrait alors s'expliquer par la présence des deux phases UO_{2+x} distinctes dont nous venons de discuter de part et d'autre de O/U = 2,143. En effet, le mélange $UO_{2+\epsilon} + U_4O_{9-y}$ serait légèrement plus stable vis-à-vis de UO_{2+x} à $x > 0,143$ car UO_{2+x} comporterait des courtes distances intercuboctaédriques, alors que la phase ordonnée U_4O_{9-y} respecterait toujours la distance minimale $\|1/2 < 321 >\|$. Ainsi, le domaine de stabilité de $UO_{2+\epsilon} + U_4O_{9-y}$ à ces stœchiométries s'étendrait jusqu'à des températures plus élevées, expliquant ainsi l'augmentation plus rapide de la température de transition.

Nous ne pouvons pas modéliser en dynamique moléculaire le régime $UO_{2+\epsilon} + U_4O_{9-y}$ pour vérifier cette affirmation. Néanmoins, la simulation de UO_{2+x} nous est accessible. Nous pouvons considérer une approche similaire à celle adoptée dans la section 7.2.4 pour modéliser UO_{2+x} . Nous partons initialement à haute température (2000K) d'une répartition aléatoire d'interstitiels et diminuons par pallier de 100K la température. Les calculs sont menés à température constante et

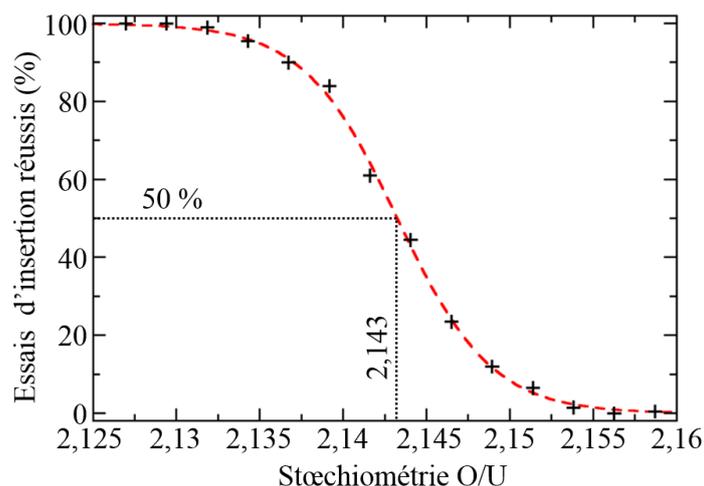


FIGURE 7.24 – Pourcentage de réussite d’essais d’insertion de COTs dans UO_2 à des distances minimales de $\|1/2 < 321 >\|$ en fonction de la stœchiométrie. Les probabilités calculées (croix) sont ajustées par une fonction sigmoïde (trait en pointillés).

pression nulle dans l’ensemble NPT. Au moment où ce manuscrit est rédigé, nous n’avons pu réaliser cette simulation qu’à la seule stœchiométrie $\text{O/U} = 2,156$ jusqu’à une température de 1100K. Nous souhaitons également réaliser ces calculs à une stœchiométrie inférieure à 2,143 pour vérifier si les configurations de COTs respectent le volume d’exclusion entre COTs que nous envisageons. Nous utilisons les mêmes dimensions de cellules que dans les précédents calculs en DM ($8 \times 8 \times 8 a_0^3$), et les mêmes analyses ont été effectuées sur les configurations obtenues à l’équilibre : nous identifions les COTs, les comptons, et calculons la pseudo-fonction de distribution de paire de ces COTs à partir de leurs positions.

Le nombre de COTs en fonction de la température est présenté sur figure 7.25 et est comparé aux nombre de COTs calculé dans U_4O_{9-y} à température croissante et UO_{2+x} à température décroissante (voir la section 7.2.4 pour ces derniers). Nous pouvons voir que le nombre de COTs identifié augmente lorsque la température décroît dans $\text{UO}_{2,156}$. A haute température, cette quantité est semblable pour les trois simulations. A plus basse température (1100K) le nombre de COTs est plus faible dans $\text{UO}_{2,156}$ que dans $\text{UO}_{2,234}$ (en vert sur la figure). Cependant, la fraction d’interstitiels formant des COTs est plus importante dans $\text{UO}_{2,156}$ que dans $\text{UO}_{2,234}$: 51 COTs sur 64 au maximum se sont formés dans $\text{UO}_{2,156}$, soit une fraction de 80%, alors que 63 COTs sur 96 se sont formés dans $\text{UO}_{2,234}$, soit une fraction de 65%. Cette différence peut être reliée au volume d’exclusion défini plus haut. Plus la sur-stœchiométrie est faible, moins de cuboctaèdres peuvent être formés au maximum et donc plus il sera facile de former ces cuboctaèdres en respectant le volume d’exclusion. $\text{UO}_{2,156}$ est donc bien majoritairement constitué de cuboctaèdres.

Nous avons aussi calculé la pseudo-PDF des COTs dans $\text{UO}_{2,156}$. Celle-ci est représentée sur la figure 7.26 à 1000K et est comparée à la pseudo-PDF des COTs calculée à partir des résultats de simulation de U_4O_{9-y} à température croissante et de UO_{2+x} à température décroissante.

Nous pouvons voir que le pic principal correspond toujours au vecteur $1/2 < 321 >$ dans $\text{UO}_{2,156}$, comme dans $\text{UO}_{2,234}$. L’intensité de ce pic est d’ailleurs identique, indiquant que bien que le nombre de COTs soit plus faible, nous formons autant de liaisons entre COTs pour cette distance. A l’inverse, l’intensité des pré-pics $1/2 < 211 >$, $1/2 < 220 >$, $1/2 < 310 >$ et $1/2 < 222 >$ est bien plus faible que dans $\text{UO}_{2,234}$. Ainsi, le volume d’exclusion des COTs dans UO_{2+x} dont nous avons discuté précédemment semble être mieux respecté, ce à quoi on peut s’attendre puisque la concentration de COTs est plus faible. On peut alors envisager qu’en diminuant encore la stœchiométrie, l’intensité de ces pics s’annule.

Des calculs de DM similaires ont été effectués dans UO_{2+x} à $x = 0,078$ en introduisant initia-

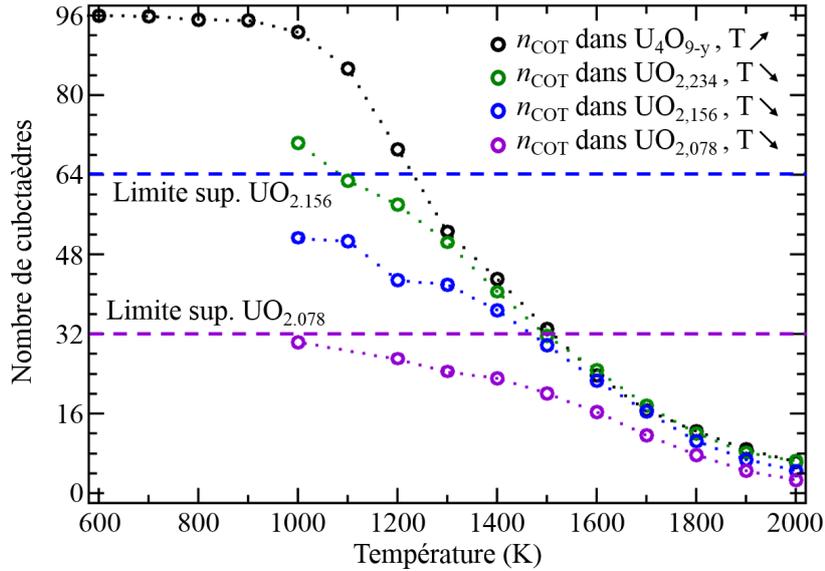


FIGURE 7.25 – Évolution en fonction de la température du nombre de cuboctaèdres dans la phase U_4O_{9-y} (en noir), UO_{2+x} à $x = 0,234$ (en vert), UO_{2+x} à $x = 0,156$ (en bleu) et UO_{2+x} à $x = 0,078$ (en violet). Le nombre maximal de COTs du mélange $U_4O_{9-y} + UO_{2+x}$ à $x = 0,156$ et $x = 0,078$ sont indiqués en traits en pointillés bleu et violet.

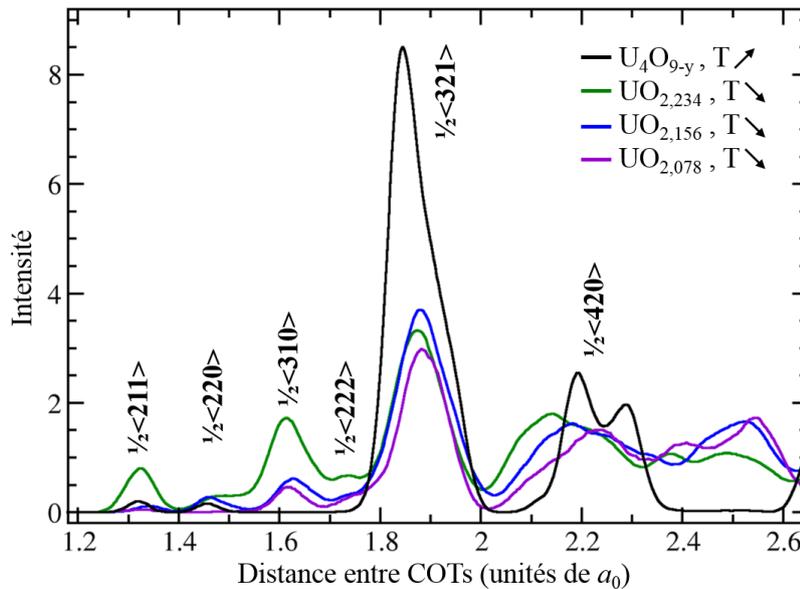


FIGURE 7.26 – Fonctions de distribution de paire des cuboctaèdres à 1000K de la phase U_4O_{9-y} (en noir), de la phase UO_{2+x} à $x = 0,234$ (en vert), UO_{2+x} à $x = 0,156$ (en bleu) et UO_{2+x} à $x = 0,078$ (en violet). Les vecteurs du réseau c.f.c correspondants aux pics observés sont indiqués.

lement 160 interstitiels d'oxygène dans une cellule d' UO_2 de dimension $8 \times 8 \times 8 a_0$. Les résultats de cette étude sont présentés en violet sur les figures 7.25 et 7.26. Ils confirment la tendance que nous avons précédemment observée à $x = 0,156$: le nombre de cuboctaèdres formés tend rapidement vers sa valeur maximale (32 COTs dans le cas présent) lorsque la température décroît. Ainsi à 1000K, la fraction des interstitiels formant des cuboctaèdres est égale en moyenne à 95% (30,5 COTs sur 32). De plus, la distance minimale entre COTs définie précédemment est respectée puisque les intensités des premiers pics de la PDF des COTs à cette stœchiométrie sont très faibles. Puisque $x < 0,143$, il est possible de respecter cette distance minimale même avec un taux de formation de cuboctaèdres de 95% à 1000K.

Nos calculs montrent donc que la phase UO_{2+x} est bel et bien formée de cuboctaèdres, et nous pensons que deux phases UO_{2+x} se forment, l'une à basse sur-stœchiométrie ($x < 0,143$) pour laquelle une distance minimale entre COTs est respectée ($\|1/2 < 321 >\| = 1,871 a_0$) et l'autre à plus forte stœchiométrie pour laquelle certains cuboctaèdres sont plus proches que cette distance minimale. Nos calculs dans UO_{2+x} à $x = 0,156$ et $x = 0,078$ vont en ce sens, sans pour autant pouvoir confirmer totalement cette tendance.

7.3.3 Domaine de stabilité de la phase U_4O_9 en stœchiométrie

U_4O_9 se forme dans une certaine gamme de stœchiométrie $2,22 < O/U < 2,25$ (voir figure 7.1). Cette gamme d'écart à la stœchiométrie exacte d' U_4O_{9-y} ($O/U = 2,234$) nous indique qu' U_4O_9 peut être stabilisée même avec une certaine quantité d'interstitiels et de lacunes d'oxygènes en plus des cuboctaèdres. Nos calculs en dynamique moléculaire réalisés dans la section 7.2.4 nous permettent de déterminer à l'échelle atomique quelle structure pourraient adopter ces phases s'écartant de la stœchiométrie exacte d' U_4O_{9-y} .

En effet, nous avons vu que la phase γU_4O_{9-y} se caractérisait par la présence de "paires de Frenkel" d'oxygène, dont les constituants (interstitiels et lacunes) sont localisés au niveau des cuboctaèdres et forment ainsi des agrégats à 4 ou 6 atomes d'oxygène ajoutés. L'énergie de formation d'une telle paire de Frenkel est environ 10 à 15 fois plus faible que l'énergie de formation d'une paire de Frenkel classique dans UO_2 (interstitiel et lacune isolés). La phase résultante est alors en partie constituée de cuboctaèdres et en partie d'agrégats à +4 et +6 atomes d'oxygène ajoutés qui sont I_4^X , et I_6^{CX} d'après nos calculs.

On peut remarquer que puisque de telles paires de Frenkel peuvent se former dans U_4O_{9-y} avec une faible énergie, on peut envisager que les interstitiels ou les lacunes particulières constituant ces paires puissent se former en des quantités différentes. Il ne pourrait n'y avoir par exemple que des interstitiels formant des I_6^C en se localisant sur les cuboctaèdres, ou que des lacunes formant des I_4^X en se localisant aussi sur les cuboctaèdres. De telles phases n'auraient alors pas la stœchiométrie exacte d' U_4O_{9-y} ($O/U = 2,234$) et pourraient alors correspondre aux phases expérimentales d' U_4O_9 observées entre $O/U = 2,22$ et $O/U = 2,25$.

Les limites de stabilité en stœchiométrie d' U_4O_9 nous indiquent que dans une maille cubique $4 \times 4 \times 4 a_0$ contenant 12 cuboctaèdres, on devrait pouvoir ajouter ou enlever 4 atomes d'oxygène ($2,21875 < O/U < 2,25$). Une cellule cubique d' U_4O_9 non-stœchiométrique pourrait donc contenir 8 cuboctaèdres et au maximum 4 I_4^X (COT+lacune) ou 4 I_6^{CX} (COT+interstitiel).

D'après l'analyse du réseau formé par les cuboctaèdres dans la section 7.2.1, on peut alors penser que les I_4^X (COT+lacune) ou les I_6^{CX} (COT+interstitiel) auraient tendance à ne pas se situer sur des sites premiers voisins du réseau U_4O_{9-y} mais plutôt à occuper tous les sites d'un même sous-réseau de second voisins, puisque chaque sous-réseau de seconds voisins est constitué de 4 sites cuboctaédriques parmi les 12 d'une maille $4 \times 4 \times 4 a_0^3$ d' U_4O_9 . Nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse, car dans nos calculs les paires de Frenkel qui se forment dans U_4O_{9-y} peuvent se placer sur des cuboctaèdres premiers voisins.

Il est également possible que l'apparition de paires de Frenkel dans γU_4O_{9-y} à partir de 825K ait un lien avec la réduction du domaine de stabilité en stœchiométrie de γU_4O_{9-y} monophasé lorsque la température augmente.

Il faudrait poursuivre des calculs en modélisant ces défauts ponctuels particuliers dans la phase U_4O_9 non-stœchiométrique pour déterminer précisément leur structure la plus stable, leur énergie de formation, leur arrangement préférentiel par rapport au réseau de cuboctaèdres et leur limite de concentration. Nos calculs ont l'avantage de fournir un point de départ à cette possible étude, puisque nous savons d'après celle-ci que ces défauts se couplent aux COTs et quels agrégats résultent de ce couplage. Cette étude permettrait de fournir des structures atomiques pour

ajuster des données de diffraction de neutrons de la phase U_4O_9 en prenant en compte cet écart à la stœchiométrie.

7.3.4 Possibilité de modéliser le diagramme de phase en Monte-Carlo

Nos calculs, réalisés en dynamique moléculaire ne nous ont pas permis d'étudier la zone du diagramme de phase où coexistent les phases UO_{2+x} et U_4O_{9-y} . Cette région pourrait néanmoins être étudiée par une modélisation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Dans cet ensemble, le potentiel chimique (de l'oxygène dans le cas qui nous intéresse) plutôt que le nombre d'atomes est fixé. Ce type d'approche utilise un algorithme de Metropolis pour déplacer, insérer ou supprimer les atomes. Nous pouvons alors modéliser, à une température donnée la phase à l'équilibre en fonction du potentiel chimique et ainsi déterminer le domaine de stabilité de $U_4O_{9-y} + UO_{2+x}$.

Cette approche Monte Carlo est implémentée dans le code de calcul LAMMPS que nous utilisons. Nous avons envisagé la possibilité de l'utiliser pour notre étude. Nous remarquons tout d'abord que les tests de Metropolis de déplacement d'atomes sont très coûteux en temps de calcul avec un potentiel à N-corps, comme le potentiel SMTB-Q que nous utilisons. En effet, avec un tel potentiel, chaque essai de déplacement d'atome nécessite de recalculer l'énergie de tous les atomes de la cellule. Le temps de calcul par ce type d'approche sera alors proportionnel, pour un pas de simulation, au temps de calcul d'un pas de dynamique moléculaire multiplié par le nombre d'atomes!

Il est possible de contourner ce problème en adoptant une approche hybride Monte Carlo - Dynamique Moléculaire : les insertion et suppression d'atomes sont toujours effectuées par l'algorithme de Metropolis, mais les déplacements atomiques sont réalisées par une dynamique moléculaire avec un thermostat de Langevin. Ce choix de thermostat nous permet d'avoir une distribution de positions atomiques semblable à celle qui serait obtenue par une approche purement Monte-Carlo.

Des modifications de l'insertion et de la suppression (d'atomes d'oxygène) ont été effectuées pour que le Monte Carlo puisse fonctionner avec le potentiel SMTB-Q pour UO_2 . Une première modification nous a permis de rendre cette approche compatible avec un potentiel à équilibrage de charges. Ensuite nous avons ajouté un rayon d'insertion : à chaque test Metropolis d'insertion, l'atome d'oxygène à rajouter est placé aléatoirement dans la cellule à un endroit où la distance le séparant de ses plus proches voisins est supérieure ou égale au rayon d'insertion r_{ins} . En choisissant un rayon de l'ordre de $r_{ins} = 2,0 \text{ \AA}$, nous insérons les atomes d'oxygène uniquement sur les sites interstitiels.

Une fois ces modifications ajoutées au code "fix_gcmc" (GCMC : *Grand Canonical Monte Carlo*) de LAMMPS, nous calculons les énergies de suppression (multipliées par -1) et d'insertion pour différents rayons d'insertion à une température donnée de 1000K dans UO_2 . Les distributions de ces énergies sont représentées sur la figure 7.27 et ajustées par des fonctions Lorentziennes. Nous pouvons voir que pour un rayon de $2,0 \text{ \AA}$, l'énergie d'insertion moyenne est de 2,2 eV. La variation moyenne d'énergie lorsque l'on supprime un atome d'oxygène est très élevée et est égale à 8,4 eV. Le potentiel chimique préservant la stœchiométrie d' UO_2 sera dans ce cas égal à la moyenne de l'énergie d'insertion et de l'opposée de l'énergie de suppression, soit -3.1 eV.

La différence entre l'énergie d'insertion et l'inverse de l'énergie de suppression est très élevée (10,6 eV). La probabilité de réussir un test Metropolis d'insertion est égale à l'intégrale entre $-\infty$ et -3.1 eV de la distribution des énergies d'insertion divisée par l'intégrale totale de cette distribution. La probabilité de supprimer un atome d'oxygène est le rapport de l'intégrale de la distribution des énergies de suppression entre -3.1 eV et $+\infty$ à son intégrale totale. Autrement dit, la probabilité d'insérer ou de supprimer des atomes, égale à l'intégrale de recouvrement des distribution d'insertion et de suppression est très faible. Le nombre de tests à réaliser pour atteindre un équilibre sera alors bien trop conséquent.

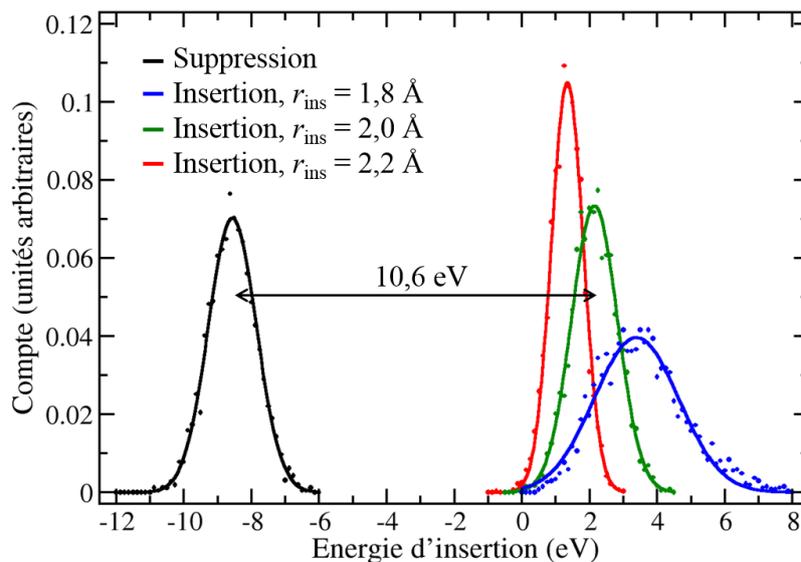


FIGURE 7.27 – Distributions des énergies d'insertion (à trois rayons d'insertion différents) et de suppression d'atomes d'oxygène. Ces distributions sont ajustées par des fonctions Lorentziennes (traits).

Pour avoir des énergies d'insertion et de suppression raisonnables, il faudrait alors prendre en compte la relaxation de tous les atomes du système lorsque l'on insère ou supprime un atome d'oxygène, tout en respectant le bilan détaillé du Modèle Monte Carlo. Il est possible pour ce faire d'utiliser une approche d'insertion (ou de suppression) progressive décrite par Athènes *et al.* [194] et Adjanor *et al.* [195]. Ce type d'approche n'est pas implémentée dans LAMMPS. Nous avons envisagé de la développer pour le potentiel que nous utilisons, mais n'avons pas pu le faire par manque de temps. Il s'agit néanmoins d'une perspective intéressante pour effectivement décrire le diagramme de phase dans les domaines où peuvent coexister UO_2 et U_4O_{9-y} .

Résumé

Nous avons étudié la stabilité relative à 0K de répartitions aléatoires de cuboctaèdres (COTs) en fonction de la stœchiométrie par rapport à un mélange $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$. Nous avons montré que $\text{UO}_{2+\epsilon} + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ est toujours plus stable que les configurations aléatoires, et en déduisons donc qu' U_4O_{9-y} précipite dans UO_2 à basse température, en accord avec le diagramme de phase expérimental. Nous montrons aussi qu' U_4O_{9-y} est toujours plus stable qu'un mélange $\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_7$. Nous avons par ailleurs vu que les arrangements aléatoires de COTs sont plus stables lorsque la distance minimale entre COTs est supérieure ou égale à la distance premiers voisins COTs dans U_4O_{9-y} . De plus au delà de $O/U = 2,143$, cette distance minimale ne peut plus être respectée. Nous déduisons donc que deux phases UO_{2+x} constituées de COTs peuvent se former à haute température suivant que cette distance minimale soit respectée ou non (O/U inférieur ou supérieur à 2,143). Ce point peut expliquer pourquoi le domaine de stabilité en température de $\text{UO}_{2+\epsilon} + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ observé sur le diagramme de phase est plus grand au-delà de $O/U = 2,143$. Nous confirmons partiellement cette hypothèse en modélisant la phase UO_{2+x} à $O/U = 2,156$ en dynamique moléculaire (DM). Dans cette phase, nous observons beaucoup moins de faibles distances entre COTs que dans UO_{2+x} à la stœchiométrie de U_4O_{9-y} . Nous justifions également comment U_4O_{9-y} peut se former dans une certaine gamme de stœchiométrie ($2,22 < O/U < 2,25$) par la présence de quelques agrégats à 4 ou 6 atomes d'oxygène ajoutés remplaçant certains COTs, comme dans la phase γ U_4O_{9-y} que nous modélisons dans la section 7.2.4. Nous étudions enfin la possibilité de modéliser la transition $\text{UO}_{2+\epsilon} + \text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \text{UO}_{2+x}$ par une approche hybride DM-Monte Carlo pour effectuer des calculs dans l'ensemble grand canonique à potentiel chimique constant par des insertions et des suppressions d'atomes d'oxygène. Nous calculons les énergies d'insertion et de suppression dans UO_2 . Nous constatons alors que ces opérations doivent être réalisées progressivement par une approche particulière [194; 195] pour que ces simulations Monte Carlo puissent être effectuées avec des temps de calcul raisonnables.

Summary

We studied at first the relative stability of random cuboctaedra (COTs) distributions as a function of stoichiometry compared to a $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ phase. We showed that $\text{UO}_{2+\epsilon} + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ is always more stable than these random distributions. Thus, we conclude that in agreement with the experimental phase diagram, U_4O_{9-y} precipitates in UO_{2+x} . We also show that U_4O_{9-y} is more stable than $\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_7$. Moreover, we found that random COTs distributions are more stable when the shortest distance between COTs is equal to the 1st nearest neighbour distance between COTs in U_4O_{9-y} . Moreover, above $O/U = 2.143$, COTs have to be at a shorter distance, as more COTs need to be inserted. So, we deduced that two distinct UO_{2+x} phases made of random COTs distributions can form at high temperature depending whether this distance criterion is fulfilled or not (below and above $O/U = 2.143$). This point could explain the extended stability limit of $\text{UO}_{2+\epsilon} + \text{U}_4\text{O}_{9-y}$ at stoichiometries higher than 2.143 on the experimental phase diagram. We partially confirm this hypothesis with a molecular dynamics (MD) simulation of UO_{2+x} at $O/U = 2.156$. In this phase, we found less short distances between COTs than in UO_{2+x} at the U_4O_{9-y} stoichiometry. We also justify how U_4O_{9-y} can form in a particular stoichiometry range ($2.22 < O/U < 2.25$) with the presence of few clusters of 4 or 6 excess oxygen atoms that replace some COTs, as in the γ U_4O_{9-y} phase we modeled in section 7.2.4. Finally, we considered the possibility to model the $\text{UO}_{2+\epsilon} + \text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \text{UO}_{2+x}$ transition with an hybrid MD-Monte Carlo approach to perform calculations in the grand canonical ensemble at a constant chemical potential. This method relies on oxygen insertions and deletions. We computed the energies of these insertion and deletion operations in UO_2 . We note that these operations have to be performed progressively with a particular approach [194; 195] in order to be able to perform Monte Carlo simulations in reasonable computation times.

Conclusion du chapitre : description du diagramme de phase à l'échelle atomique

Nous dressons un bilan des différentes conclusions et hypothèses que l'on a pu formuler dans ce chapitre pour décrire le diagramme de phase entre UO_2 et U_4O_{9-y} en fonction de la température. Nous dessinons un nouveau diagramme sur la figure 7.28 pour décrire le scénario se déroulant à l'échelle atomique sur les différentes parties du diagramme :

- La phase U_4O_{9-y} à basse température et la phase UO_{2+x} à température intermédiaire sont toutes deux constituées de cuboctaèdres ayant une structure particulière, que nous nommons I_5^{CX} . Ces cuboctaèdres sont représentés au milieu de la figure 7.2. Ils ont la particularité de ne pas être parfaitement symétrique et de pouvoir s'orienter suivant des directions $\langle 100 \rangle$.
- A très faible sur-stœchiométrie $\text{UO}_{2+\delta}$, les cuboctaèdres sont stables jusqu'à 1600K-1700K environ. La phase UO_{2+x} peut donc être constituée de COTs jusqu'à des températures élevées.
- La phase U_4O_{9-y} formée de ces cuboctaèdres I_5^{CX} se décline en trois phases α , β et γ U_4O_{9-y} en fonction de la température. La phase α U_4O_{9-y} à basse température, est presque cubique car elle possède une faible distorsion rhomboédrique. Celle-ci s'explique par la façon dont les I_5^{CX} s'orientent les uns par rapport aux autres (voir figure 7.12). La moyenne des orientations des cuboctaèdres est colinéaire au vecteur $[111]$. La structure de cette phase peut servir de configuration initiale à un ajustement Rietveld de diagrammes de diffraction de neutrons expérimentaux d' α U_4O_{9-y} .
- La transition α $\text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \beta$ U_4O_{9-y} peut se produire à 350K expérimentalement par la désorientation de ces cuboctaèdres. L'orientation moyenne des cuboctaèdres devient nulle, expliquant la symétrie cubique de la cellule. La phase β U_4O_{9-y} est alors donc constituée de cuboctaèdres I_5^{CX} orientés aléatoirement.
- La transition β $\text{U}_4\text{O}_{9-y} \rightarrow \gamma$ U_4O_{9-y} peut se produire à 875K expérimentalement par formation d'une faible quantité d'interstitiels et de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin.

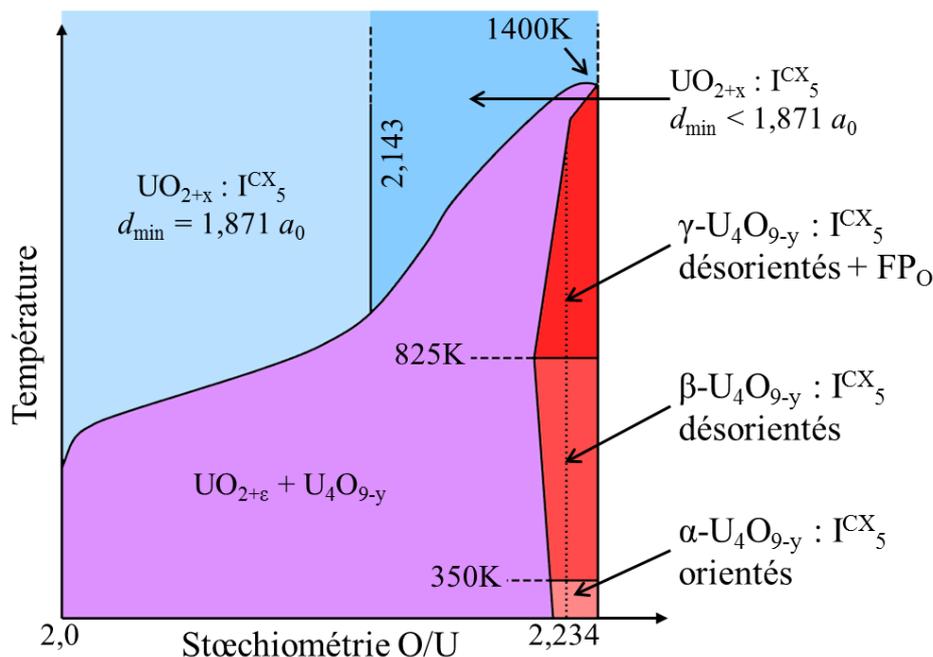


FIGURE 7.28 – Diagramme de phase expliqué de l'oxyde d'uranium en fonction du ratio O/U et de la température entre $O/U = 2,0$ et $O/U = 2,25$.

Ces défauts d'oxygène se localisent au niveau de certains cuboctaèdres pour modifier leur structure. Des agrégats à +4 atomes d'oxygènes et +6 atomes d'oxygènes se forment ainsi, et expliquent la modification de la structure des cuboctaèdres déduite expérimentalement de mesures de diffraction de neutrons. Ces défauts à 4 ou 6 atomes d'oxygène ajoutés devraient être pris en compte pour ajuster les diagrammes de diffraction de cette phase.

- Le domaine de stabilité en stœchiométrie de U_4O_9 ($2,22 < O/U < 2,25$) peut aussi s'expliquer par le remplacement d'un nombre limité de cuboctaèdres de la cellule par des agrégats à +4 ou +6 oxygènes préservant l'ordre de la phase à longue portée. Comme pour le point précédent, déterminer précisément la structure de cette phase permettrait un meilleur ajustement de diffractogrammes d' U_4O_9 non-stœchiométrique.
- La transition $\gamma U_4O_{9-y} \rightarrow UO_{2+x}$ se produit à 1400K par dissolution et déplacement de cuboctaèdres. Il reste néanmoins de nombreux cuboctaèdres désordonnés dans la phase UO_{2+x} ainsi formée. Ces cuboctaèdres désordonnés ne sont pas tout à fait aléatoirement répartis.
- La phase UO_{2+x} est principalement constituée de cuboctaèdres au dessus de la limite de transition $U_4O_{9-y} + UO_{2+c} \rightarrow UO_{2+x}$ en température. Elle peut adopter deux configurations différentes suivant la stœchiométrie : une configuration à $x < 0,143$, dans laquelle les cuboctaèdres sont désordonnés mais sont tous séparés les uns des autres d'une distance supérieure ou égale à $1,871 a_0$, soit la distance des premiers voisins cuboctaèdres dans U_4O_{9-y} .
- Au delà de $x = 0,143$, certains cuboctaèdres sont contraints à se placer à des distances inférieures à $1,871 a_0$. La présence de cette phase UO_{2+x} énergétiquement moins favorable que la précédente, peut expliquer l'extension du domaine $U_4O_{9-y} + UO_{2+c}$ à des températures plus élevées pour $x > 0,143$.
- Enfin, dans UO_{2+x} , le nombre de cuboctaèdres diminue lorsque la température augmente. Quelques cuboctaèdres sont toujours présents à 2000K à la stœchiométrie de U_4O_{9-y} $O/U = 2,234$.

Conclusion et perspectives

Le dioxyde d'uranium, combustible nucléaire le plus utilisé, fait l'objet de nombreuses études de par son importance capitale dans l'industrie de l'énergie bas carbone. L'endommagement du combustible en réacteur ou après utilisation lors du stockage est donc le sujet de nombreux travaux depuis des décennies et nous apportons avec ce travail de doctorat des éléments supplémentaires pour enrichir la compréhension de ce matériau en éclaircissant quelques zones d'ombre.

La compréhension à l'échelle atomique des mécanismes régissant la plasticité de l'oxyde stœchiométrique ou des propriétés de l'oxyde sur-stœchiométrique est ce jour partielle, car ni les outils expérimentaux, ni les outils de modélisation usuels tels que la DFT ou les potentiels empiriques classiques (de paires et à charges fixes) ne permettent leur étude. C'est pourquoi nous avons centré notre travail sur l'utilisation d'un potentiel à N-corps et à charges variables (SMTB-Q) pour répondre à ces questions.

Nous avons d'abord montré que le potentiel SMTB-Q permettait de reproduire certaines propriétés de l' UO_2 , telles que les propriétés structurales, la dilatation thermique, mais aussi les énergies de formation et de migration de défauts ponctuels. On note cependant que le schéma de variation des charges n'est pas parfait. Il ne permet pas de modéliser le comportement isolant d'un matériau et nous ne sommes alors pas capables d'étudier différents états de charges de défauts. Ce potentiel permet néanmoins de modéliser les propriétés de ces défauts ponctuels avec un meilleur accord à la DFT que des potentiels au formalisme plus simple. Le principe d'équilibration des charges l'explique en partie. Les charges des ions se trouvent modifiées à proximité des défauts.

Confiant dans l'outil que nous utilisons, nous avons alors étudié la plasticité de l' UO_2 . La modélisation de la structure de dislocations droites nous fournit une base solide à ce sujet. En accord avec les observations expérimentales, nous montrons par le calcul de fautes d'empilement généralisées que les dislocations ne se dissocient pas dans UO_2 . Nous avons par la suite observé des structures particulières de cœurs de dislocations stables. La dislocation vis notamment, présente une structure de périodicité double dans la direction de la ligne. Cette structure peut être comparée à une séquence de lacunes et d'interstitiels d'oxygène alternés décorant la ligne de dislocation.

Nous avons ensuite pu montrer que ce potentiel était capable de reproduire qualitativement le système de glissement principal. Nos essais de cisaillement de dislocations droites à température nulle montrent que le glissement s'effectue à des contraintes plus faibles dans les plans $\{100\}$ et que les dislocations coin limitent le glissement dans ces plans. Cela nous a permis de déduire la contrainte de Peierls de 3.9 GPa. Nous n'avons pas pu modéliser avec succès le potentiel de Peierls associé au glissement de la dislocation coin $\{100\}$. La complexité de la structure de cœur et la modification de cette dernière en fonction de la contrainte appliquée ne nous a pas permis de calculer une contrainte critique proche de la contrainte de Peierls de 3,9 GPa. Nous avons aussi pu mettre en évidence un mécanisme de glissement particulier pour la dislocation vis dans les plans $\{100\}$: celle-ci émet des lacunes d'oxygène avant de glisser. Cela nous indique par ailleurs une modification du glissement de cette dislocation en conditions sur-stœchiométriques.

Nous avons ensuite étendu cette étude à température finie puisque nous avons modélisé le mouvement des dislocations par germination et croissance de paires de décrochement en fonction de la contrainte et de la température. Nos résultats montrent que les paires de décrochements les plus stables sont non-stœchiométriques : un décrochement possède un atome d'oxygène sup-

plémentaire, et l'autre un atome d'oxygène en moins. Le modèle de glissement de dislocations, paramétré à partir de cette paire non-stœchiométrique nous a permis de calculer la contrainte de cisaillement critique résolue dans le plan de glissement en fonction de la température. En comparant celle-ci à la contrainte critique expérimentale, nous avons pu en déduire que la gamme de température pour laquelle la contrainte est décroissante s'explique par le glissement thermique activé de dislocations coin dans le plan de glissement principal dans ce régime de température. Ce point est le résultat majeur de notre étude relative à la plasticité de l' UO_2 .

Nous avons enfin modélisé le diagramme de phase de l'oxyde d'uranium entre UO_2 et U_4O_9 . Le potentiel à N-corps et à charges variables SMTB-Q que nous utilisons s'avère capable de reproduire certaines phases et transitions de phases sur le diagramme et de déterminer ou de proposer des structures de certaines de ces phases. L'agrégat d'interstitiels le plus stable avec ce potentiel est similaire mais pas identique à un cuboctaèdre, qui est le défaut constituant les phases U_4O_{9-y} d'après des études en diffractions de neutrons. Ce défaut pourrait également être identifié par cette même technique expérimentale à un agrégat de Willis à plus basse stœchiométrie. Nous déterminons précisément la structure de la phase α U_4O_{9-y} se formant à basse température en reproduisant la distorsion rhomboédrique de cette phase et son diagramme de diffraction de neutrons. Nous montrons de plus qu' U_4O_{9-y} précipite à basse température. Nous prédisons aussi une structure pour la phase β U_4O_{9-y} et la phase γ U_4O_{9-y} à partir de calculs en dynamique moléculaire et montrons que la phase UO_{2+x} à haute température est aussi constituée de cuboctaèdres, mais non ordonnées. La distance entre ces cuboctaèdres peut changer en fonction de la stœchiométrie dans UO_{2+x} et peut expliquer l'évolution de la limite de stabilité d' U_4O_{9-y} dans UO_2 en température. Nous n'avons néanmoins pas pu modéliser complètement cette zone du diagramme de phase.

D'une manière plus générale, le potentiel complexe à N-corps et à charges variables que nous avons utilisé nous a permis d'améliorer la compréhension des propriétés de l' UO_2 par la modélisation de structures atomiques complexes. L'outil utilisé présente plusieurs avantages vis-à-vis de l'approche ab-initio et des potentiels empiriques classiques plus couramment utilisés. Il joint l'exactitude de la DFT par la capacité à modéliser des systèmes localement ou globalement non-stœchiométriques à la rapidité des potentiels empiriques, permettant de modéliser des systèmes contenant plusieurs dizaines de milliers d'atomes. Les potentiels empiriques à N-corps et à charges variables sont donc un outil complémentaire à la DFT et aux potentiels classiques, ajustés ou non sur des données issues de DFT. Ces potentiels complexes pourraient donc être plus largement utilisés et être améliorés au fur et à mesure suivant leurs usages.

Il serait par exemple possible d'étudier avec le potentiel SMTB-Q les propriétés de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX), puisque le potentiel a aussi été ajusté pour PuO_2 . Le MOX présente comme l' UO_2 un intérêt majeur dans l'industrie nucléaire, car il s'agit du combustible issu de la filière de recyclage. Ce type d'outil pourrait également être développé dans d'autres domaines de la physique des matériaux où des oxydes aux propriétés complexes sont étudiés (semi-conducteurs, batteries, panneaux solaires ...).

Le principal défaut actuel des potentiels à N-corps et à charges variables est l'impossibilité de modéliser des défauts chargés, tels que des cations U^{5+} dans UO_2 . Pour le cas particulier de l'oxyde d'uranium, le potentiel SMTB-Q pourrait être modifié pour y inclure la modélisation de ces cations U^{5+} expérimentalement présents pour compenser l'excès de charge des défauts en sur-stœchiométrie mais que le principe d'équilibrage de charge ne peut pas décrire. Robert Tétot, qui a développé le potentiel SMTB-Q travaille actuellement à y inclure cette modification (la modélisation d' U^{5+}). La prochaine version de SMTB-Q sera donc plus apte à modéliser les défauts dans l'oxyde sur-stœchiométrique. Plus globalement, un formalisme de charges variables plus adapté à la modélisation d'isolants cristallins, dont le dioxyde d'uranium fait partie, pourrait être développé. En effet, notre analyse du principe de variation des charges nous a amené à la conclusion que toutes les équilibrations de charges implémentées en dynamique moléculaire décrivent le comportement de conducteurs électriques. Le développement théorique d'un nouveau

formalisme d'équilibration des charges est nécessaire pour aboutir à une meilleure description en potentiel empirique des défauts dans les oxydes isolants et ainsi obtenir une alternative robuste à la DFT utilisable à une plus grande échelle pour ce type de matériaux.

Notre travail nous a permis de décrire par le biais de modélisations de dislocations et d'un mécanisme de glissement simple le comportement plastique de monocristaux d' UO_2 en température, connu expérimentalement depuis plusieurs décennies. Certaines structures étranges ont tout de même été observées, telles que des cœurs de dislocations de périodicité double ou des paires de décrochements sur-stœchiométriques et nous permettent de penser qu'une modélisation plus précise des phénomènes étudiés devraient prendre en compte ces éléments particuliers. De plus, nous avons centré notre étude sur un système de glissement particulier et l'avons modélisé avec succès. La même approche pourrait être utilisée pour étudier d'autres systèmes de glissement. Enfin, après avoir étudié la plasticité dans l'oxyde stœchiométrique et avoir modélisé l'oxyde sur-stœchiométrique, nous aurions pu logiquement regarder comment est modifiée la plasticité dans l' UO_2 sur stœchiométrique et déterminer par quel moyen il est possible de changer de système de glissement principal (ce qui est observé expérimentalement) lorsque l'on rajoute de l'oxygène. Cette étude ajoute néanmoins un degré de complexité comparée à celle que l'on a menée.

Nous avons également pu décrire à l'échelle atomique la structure de la phase désordonnée UO_{2+x} à haute température et l'évolution de la phase ordonnée U_4O_{9-y} en fonction de la température. Nous avons par la suite envisagé de réaliser une modélisation plus complète du diagramme de phase dans l'ensemble grand canonique par la méthode Monte Carlo en contrôlant le potentiel chimique de l'oxygène par insertion et suppression d'atomes d'oxygène. Hélas, nous nous sommes heurtés à une difficulté liée à ces insertions et ces suppressions. Nous avons considéré la possibilité de modifier le code Monte Carlo du logiciel LAMMPS pour régler ce problème et être ainsi capable de modéliser le diagramme de phase dans son domaine où coexistent UO_2 et U_4O_{9-y} . Cette perspective permettrait alors d'étudier les limites du diagramme dans les zones où plusieurs phases peuvent coexister et fournirait donc un tout premier diagramme de phase théorique de ce matériau.

Références

- [1] E. J. Rapperport and A. M. Huntress, *Deformation Modes of Single Crystal Uranium Dioxide from 700°C to 1900°C*, ser. NMI (Series) (Cambridge, Massachusetts), 1960. 1, 16, 109
- [2] C. S. Yust and C. J. McHargue, “Dislocation substructures in deformed uranium dioxide single crystals,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 31, pp. 121–137, 1969. 1, 17, 18, 22, 99, 137, 150, 151, 152
- [3] J. M. Lefebvre, “Contribution à l’étude de la déformation du bioxyde d’uranium,” Ph.D. dissertation, Université de Poitiers, France, 1976. 1, 17, 18, 109, 152, 153
- [4] R. J. Keller, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, “Plastic deformation in nonstoichiometric UO_{2+x} single crystals-I. Deformation at low temperatures,” *Acta Metallurgica*, vol. 36, no. 4, pp. 1061–1071, 1988. 1, 18, 20, 111
- [5] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, and B. Willis, “The Crystal Structure of p-U409-y,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, pp. 1–7, 1986. 1, 25, 26
- [6] R. I. Cooper and B. T. M. Willis, “Refinement of the structure of b-U4O9,” *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, vol. 60, no. 4, pp. 322–325, 2004. 2, 27, 161, 162, 175, 187
- [7] L. Desgranges *et al.*, “Structural Changes in the Local Environment of Uranium Atoms in the Three Phases of U4O9,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 15, pp. 7485–7491, 2016. 2, 27, 28, 158, 178, 187, 189
- [8] B. T. M. Willis, “The defect structure of hyperstoichiometric uranium dioxide,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 34, no. 1, pp. 88–90, 1978. 2, 28, 163, 171
- [9] P. Fossati, L. Van Brutzel, and B. Devincere, “Molecular Dynamics simulation of dislocations in uranium dioxide,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 443, pp. 359–365, 2013. 2, 18, 20, 21, 22, 23, 57, 58, 93, 154
- [10] A. Lunev, A. Kuksin, and S. Starikov, “Glide mobility of the $1/2[1\ 1\ 0](0\ 0\ 1)$ edge dislocation in UO_2 from molecular dynamics simulation,” *International Journal of Plasticity*, vol. 89, pp. 85–95, feb 2017. 2, 21, 22, 23, 51, 154
- [11] S. A. Taller and X. M. Bai, “Assessment of structures and stabilities of defect clusters and surface energies predicted by nine interatomic potentials for UO_2 ,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, no. 1-3, pp. 84–98, 2013. 2, 29, 37, 161, 165, 171
- [12] E. Yakub, C. Ronchi, and D. Staicu, “Computer simulation of defects formation and equilibrium in non-stoichiometric uranium dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, no. 1, pp. 119–126, 2009. 2, 31, 166
- [13] Y. Li *et al.*, “A charge-optimized many-body potential for the U– UO_2 system,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 50, p. 505401, 2013. 3, 38, 44

- [14] A. Hallil *et al.*, “Use of a variable-charge interatomic potential for atomistic simulations of bulk, oxygen vacancies, and surfaces of rutile TiO₂,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 16, p. 165406, 2006. 3, 38, 40, 42, 43, 57, 158
- [15] G. Sattonnay and R. Tétot, “Bulk, surface and point defect properties in UO₂ from a tight-binding variable-charge model,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 12, p. 125403, 2013. 3, 38, 40, 42, 44, 59, 60, 158
- [16] H. M. Naguib and R. Kelly, “Criteria for bombardment-induced structural-changes in non-metallic solids,” *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 25, no. 1, pp. 1–12, 1975. 6, 42, 56
- [17] J. K. Fink, “Thermophysical properties of uranium dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 279, no. 1, pp. 1–18, 2000. 6, 42, 56, 75
- [18] H. Blank, “Lattice defects and atomic radii in UO₂; and PuO₂,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 51, no. 2, pp. 269–270, 1974. 7
- [19] J. C. Killeen, “Effect of niobium oxide additions on the electrical conductivity of UO₂,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 88, no. 2-3, pp. 185–192, 1980. 7
- [20] B. Dorado *et al.*, “DFT+U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, no. 23, pp. 1–8, 2009. 7
- [21] I. J. Fritz, “Elastic properties of UO₂ at high pressure,” *Solid State Communications*, vol. 20, no. 4, pp. 299–303, 1976. 8, 42, 56
- [22] M. T. Hutchings, “High-temperature studies of UO₂ and ThO₂ using neutron scattering techniques,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 83, no. 7, p. 1083, 1987. 8, 9, 76
- [23] J. Faber, G. H. Lander, and B. R. Cooper, “Neutron-Diffraction Study of UO₂ Observation of an Internal Distortion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, no. 26, pp. 1770–1773, 1975. 9
- [24] R. A. Hein, L. H. Sjødahl, and R. Szwarc, “Heat content of uranium dioxide from 1200 to 3100 °K,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 25, no. 1, pp. 99–102, 1968. 9
- [25] K. Clausen *et al.*, “Investigation of oxygen disorder, thermal parameters, lattice-vibration and elastic-constants of UO₂ and ThO₂ at temperatures up to 2930K,” *Revue de Physique Appliquée*, vol. 19, pp. 719–722, 1984. 9
- [26] A. Annamareddy and J. Eapen, “Disordering and dynamic self-organization in stoichiometric UO₂ at high temperatures,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 483, pp. 132–141, 2017. 9
- [27] L. Gmelin and V. Haase, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry : U, uranium. Uranium dioxide, UO₂. Physical properties. Electrochemical behavior. Supplement volume C5*. Springer-Verlag, 1986. 9
- [28] U. Benedict *et al.*, “X-ray powder diffraction study of high-pressure UO₂,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 43, no. 6, pp. L171–L177, 1982. 9
- [29] M. Idiri *et al.*, “Behavior of actinide dioxides under pressure : UO₂ and ThO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 1, 2004. 9
- [30] P. C. M. Fossati *et al.*, “Simulation of uranium dioxide polymorphs and their phase transitions,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 21, p. 214112, 2013. 9, 19, 38, 107

- [31] T. G. Desai and B. P. Uberuaga, "Stress-induced phase transformation in nanocrystalline UO₂," *Scripta Materialia*, vol. 60, no. 10, pp. 878–881, 2009. 9, 107
- [32] Y. Zhang *et al.*, "Crack tip plasticity in single crystal UO₂ : Atomistic simulations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 430, no. 1-3, pp. 96–105, 2012. 9, 107
- [33] J. D. Higgs *et al.*, "A conceptual model for the fuel oxidation of defective fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 366, no. 1-2, pp. 99–128, 2007. 10, 24, 158, 159
- [34] J. Belle, "Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide (a review)," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 30, no. 1-2, pp. 3–15, 1969. 11, 12, 69
- [35] K. C. Kim and D. R. Olander, "Oxygen Diffusion in UO_{2-x}," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 102, no. 1-2, pp. 192–199, 1981.
- [36] H. Matzke, "Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U,Pu)O₂," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 83, no. 7, pp. 1121–&, 1987. 64
- [37] G. E. Murch and C. R. a. Catlow, "Oxygen Diffusion in UO₂ ThO₂ and PuO₂ - A review," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 0, pp. 1157–1169, 1987. 11, 31
- [38] D. Staicu *et al.*, "Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 397, no. 1-3, pp. 8–18, 2010. 64
- [39] B. Dorado *et al.*, "First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide," *Physical Review B*, vol. 83, no. 3, jan 2011.
- [40] R. J. M. Konings and O. Benes, "The heat capacity of NpO₂ at high temperatures : The effect of oxygen Frenkel pair formation," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, no. 5, pp. 653–655, 2013. 11, 12, 64, 69
- [41] L. Desgranges *et al.*, "Characterisation of uranium vacancies in hyper stoichiometric uranium dioxide," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., pp. 2683–2686, 2005. 11
- [42] J. P. Crocombette, D. Torumba, and A. Chartier, "Charge states of point defects in uranium oxide calculated with a local hybrid functional for correlated electrons," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 18, pp. 1–9, 2011. 11, 65
- [43] F. Bruneval, M. Freyss, and J.-P. Crocombette, "Lattice constant in nonstoichiometric uranium dioxide from first principles," *Physical Review Materials*, vol. 2, no. 2, p. 023801, 2018. 11, 12, 31, 64, 65, 158, 163, 164, 171
- [44] M. Cooper, S. Murphy, and D. Andersson, "The defect chemistry of UO_{2+x} from atomistic simulations," *Journal of Nuclear Materials*, 2018. 11
- [45] B. Dorado *et al.*, "An atomistic approach to self-diffusion in uranium dioxide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, no. 2, pp. 103–106, 2010. 12, 69
- [46] Vathonne Emerson, "Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO₂ : comportement des défauts ponctuels et gaz de fission," Ph.D. dissertation, Université d'Aix-Marseille, France, 2014. 12, 69, 168
- [47] P. Nerikar *et al.*, "Energetics of intrinsic point defects in uranium dioxide from electronic-structure calculations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 384, no. 1, pp. 61–69, 2009. 12, 64

- [48] J. P. Crocombette, "Influence of charge states on energies of point defects and clusters in uranium dioxide," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 85, no. 14, pp. 1–10, 2012. 31, 164
- [49] E. Vathonne *et al.*, "DFT + U investigation of charged point defects and clusters in UO₂," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 26, no. 32, p. 325501, 2014. 12, 64
- [50] M. Iwasawa *et al.*, "First-Principles calculation of point defects in uranium dioxide," *Materials Transactions*, vol. 47, no. 11, pp. 2651–2657, 2006.
- [51] H. Y. Geng *et al.*, "Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, no. 10, pp. 1–16, 2008.
- [52] B. Dorado *et al.*, "Stability of oxygen point defects in UO₂ by first-principles DFT+U calculations : Occupation matrix control and Jahn-Teller distortion," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 1–11, 2010.
- [53] D. A. Andersson *et al.*, "U and Xe transport in UO₂ +/- x : Density functional theory calculations," *Physical Review B*, vol. 84, no. 5, 2011. 12
- [54] D. Hull and D. J. Bacon, "Introduction to Dislocations," 2011. 14, 51, 88
- [55] L. Dezerald, "Modélisation ab-initio des dislocations dans les métaux de transition cubiques centrés," Ph.D. dissertation, Université de Grenoble, 2014. 15
- [56] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*. Malabar, Florida : Krieger Publishing Company, 1982. 16, 19, 50, 80, 88, 96, 97, 109, 113, 136, 146, 150, 153
- [57] K. H. G. Ashbee, "Stacking faults in uranium dioxyde," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 280, no. 2, pp. 37–46, 1964. 17, 19
- [58] J. E. Byron, "The yield and flow of single crystals of uranium dioxyde," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 28, pp. 110–114, 1968. 17
- [59] A. Alamo, J. M. Lefebvre, and J. Soullard, "Deformation plastique du bioxyde d'uranium : observation des sous-structures de dislocations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 75, pp. 145–153, 1978. 17
- [60] P. T. Sawbridge and E. C. Sykes, "Dislocation glide in UO₂ single crystals at 1600K," *Philosophical Magazine*, vol. 24, no. 187, pp. 33–53, 1971. 17, 18
- [61] C. S. Yust and J. T. A. Roberts, "On the observation of lattice and grain boundary dislocations in UO₂ deformed at high temperatures," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, no. 3, pp. 317–329, 1973. 17
- [62] R. F. Canon, J. T. A. Roberts, and R. J. Beals, "Deformation of UO₂ at High Temperatures," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, no. 2, pp. 105–112, 1971. 17, 22, 154
- [63] R. J. Keller, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, "Plastic deformation in nonstoichiometric UO_{2+x} single crystals-II. Deformation at high temperatures," *Acta Metallurgica*, vol. 36, no. 4, pp. 1073–1083, 1988. 18, 111, 152
- [64] J. S. Nadeau, "Dependence of flow stress on nonsiochiometry in oxygen-rich uranium dioxide at high temperatures," *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–7, 1969. 17
- [65] R. Keller, T. Mitchell, and A. Heuer, "Slip systems in UO_{2+x}," *Journal de Physique*, vol. 42-C3, no. 6, pp. 73–78, 1981. 18

- [66] R. J. Gaboriaud, M. Boisson, and J. Grilhé, “Calculs d’énergie de faute d’empilement dans la structure fluorine,” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 8, pp. 3499–3509, 1975. 19, 81
- [67] A. Le Prioux *et al.*, “Empirical potential simulations of interstitial dislocation loops in uranium dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 479, pp. 576–584, 2016. 19
- [68] A. Chartier *et al.*, “Early stages of irradiation induced dislocations in urania,” *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 18, 2016. 19, 51
- [69] R. Skelton and A. M. Walker, “Peierls-Nabarro modeling of dislocations in UO₂,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 495, no. Supplement C, pp. 202–210, 2017. 19, 21, 23, 84, 85, 87, 88, 89, 109
- [70] S. Amelinckx, “Dislocations in ionic crystals,” *Il Nuovo Cimento Series 10*, vol. 7, no. 2 Supplement, pp. 569–599, 1958. 19
- [71] A. G. Evans and P. L. Pratt, “Philosophical Magazine,” *Philosophical Magazine*, vol. 20, no. 168, pp. 1213–1237, 1969. 19, 20
- [72] W. A. Brantley and C. L. Bauer, “Geometric Analysis of Charged Dislocations in the Fluorite Structure,” *Physica Status Solidi (B)*, vol. 40, no. 2, pp. 707–715, 1970. 19, 20
- [73] K. H. Ashbee and F. C. Frank, “Dislocations in the fluorite structure,” *Philosophical Magazine*, vol. 21, no. 169, pp. 211–213, 1970. 20
- [74] H. Blank and C. Ronchi, “Versetzen in Kubischen Uranoxiden,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 31, pp. 1–12, 1969. 19, 20
- [75] P. Fossati, “Contribution à l’étude des propriétés mécaniques du combustible nucléaire : modélisation atomistique de la déformation du dioxyde d’uranium,” Ph.D. dissertation, 2012. 19, 154
- [76] S. T. Murphy, M. J. Rushton, and R. W. Grimes, “A comparison of empirical potential models for the simulation of dislocations in uranium dioxide,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 72, pp. 27–32, 2014. 20, 21, 37, 98
- [77] C. O. T. Galvin *et al.*, “Pipe and grain boundary diffusion of He in UO₂,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, no. 40, p. 405002, 2016. 20, 21, 38, 98
- [78] B. Deng *et al.*, “Effects of edge dislocations on thermal transport in UO₂,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 434, no. 1-3, pp. 203–209, 2013. 21, 93
- [79] D. C. Parfitt *et al.*, “Strain fields and line energies of dislocations in uranium dioxide,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 17, p. 175004, 2010. 21, 23, 98, 126
- [80] S. T. Murphy, E. E. Jay, and R. W. Grimes, “Pipe diffusion at dislocations in UO₂,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 447, no. 1-3, pp. 143–149, apr 2014. 21, 38, 98
- [81] A. Goyal *et al.*, “Segregation of ruthenium to edge dislocations in uranium dioxide Atomic-level simulation methods are used to determine the interaction of a metallic,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, pp. 96–102, 2013. 21, 98
- [82] C. Gueneau *et al.*, “Thermodynamic Assessment of the Uranium - Oxygen System,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 304, pp. 161–175, 2002. 24
- [83] D. Labroche, O. Dugne, and C. Chatillon, “Thermodynamic properties of the O-U system. II - Critical assessment of the stability and composition range of the oxides UO_{2+x}, U₄O_{9-y} and U₃O_{8-z},” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 312, no. 1, pp. 50–66, 2003. 24

- [84] L. Desgranges *et al.*, “Neutron diffraction study of the in situ oxidation of UO₂,” *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 16, pp. 7585–7592, 2009. 25, 28, 196
- [85] L. Desgranges *et al.*, “Refinement of the α -U₄O₉ crystalline structure : New insight into the U₄O₉ \rightarrow U₃O₈ transformation,” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 13, pp. 6146–6151, 2011. 25
- [86] F. X. Zhang *et al.*, “High-pressure U₃O₈ with the fluorite-type structure,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 905–912, 2014. 25
- [87] B. Belbeoch, J. C. Boivineau, and P. Perio, “Changements de structure de l’oxyde U₄O₉,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 2, pp. 1267–1275, 1967. 25, 27, 158, 178, 183, 184, 189
- [88] K. Naito, “Phase transitions of U₄O₉,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 51, pp. 126–135, 1974. 25, 26, 27
- [89] L. Desgranges *et al.*, “What Is the Actual Local Crystalline Structure of Uranium Dioxide, UO₂? A New Perspective for the Most Used Nuclear Fuel,” *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 1, pp. 321–326, 2017. 26
- [90] D. A. Andersson *et al.*, “Cooperativity among defect sites in AO_{2+x} and A₄O₉ (A=U,Np,Pu) : Density functional calculations,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, no. 2, pp. 1–12, 2009. 27, 29, 31, 158, 164
- [91] D. a. Andersson *et al.*, “Density Functional Theory Calculations of UO₂ Oxidation : Evolution,” *Inorg Chem*, vol. 52, pp. 2769–2778, 2013. 28
- [92] N. A. Brincat *et al.*, “Computer simulation of defect clusters in UO₂ and their dependence on composition,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 456, pp. 329–333, 2015. 27
- [93] S. D. Conradson *et al.*, “Local Structure and Charge Distribution in the UO₂ U₄ O₉ System,” *Inorganic Chemistry*, vol. 43, no. 22, pp. 6922–6935, 2004. 28
- [94] F. Garrido, L. Nowicki, and L. Thomé, “Channeling investigation of the crystalline structure of U₄ O₉-y,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 74, no. 18, pp. 1–13, 2006. 28
- [95] F. Garrido *et al.*, “Neutron diffraction studies of U₄O₉ : Comparison with EXAFS results,” *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 20, pp. 8408–8413, 2006. 28
- [96] G. Leinders *et al.*, “Low-Temperature Oxidation of Fine UO₂ Powders : A Process of Nanosized Domain Development,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 8, pp. 3915–3927, 2016. 28
- [97] K. Naito, T. Tsuji, and T. Matsui, “An electrical conductivity and X-ray study of a high-temperature transition in U₄O₉,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 58–66, 1973. 28, 178
- [98] R. McEachern and P. Taylor, “A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, no. 2-3, pp. 87–121, 1998. 28
- [99] G. Rousseau *et al.*, “A detailed study of UO₂ to U₃O₈ oxidation phases and the associated rate-limiting steps,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 355, no. 1-3, pp. 10–20, 2006. 28
- [100] L. Desgranges *et al.*, “Raman spectrum of U₄ O₉ : A new interpretation of damage lines in UO₂,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 3, pp. 455–458, 2012. 28

- [101] H. He and D. Shoesmith, "Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO_{2+x} ." *Physical chemistry chemical physics*, vol. 12, no. 28, pp. 8108–17, 2010. 28
- [102] J. M. Elorrieta *et al.*, "A detailed Raman and X-ray study of UO_{2+x} oxides and related structure transitions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 40, pp. 28 209–28 216, 2016. 28
- [103] L. Nowicki *et al.*, "Polytypic arrangements of cuboctahedral oxygen clusters in U_3O_7 ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, pp. 1789–1804, 2000. 28, 196
- [104] F. Garrido *et al.*, "Cuboctahedral oxygen clusters in U_3O_7 ," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, no. 1, pp. 87–89, 2003. 28
- [105] G. Leinders *et al.*, "Evolution of the Uranium Chemical State in Mixed-Valence Oxides," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 12, pp. 6784–6787, 2017. 28
- [106] B. Willis, "Structures of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by neutron diffraction," *Journal de Physique*, vol. 25, no. 5, pp. 431–439, 1964. 28, 161, 163
- [107] Y. Chen *et al.*, "First principles modeling of stability mechanism of nonstoichiometric uranium dioxide," *Computational Materials Science*, vol. 49, no. 4 SUPPL., pp. 364–368, 2010. 29, 31, 164
- [108] K. Govers *et al.*, "Comparison of interatomic potentials for UO_2 . Part I : Static calculations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 366, no. 1-2, pp. 161–177, 2007. 29, 37, 71
- [109] D. A. Andersson *et al.*, "Stability and migration of large oxygen clusters in UO_{2+x} : Density functional theory calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 23, pp. 0–10, 2012. 29, 32, 166, 167, 168
- [110] J. Wang, R. C. Ewing, and U. Becker, "Average structure and local configuration of excess oxygen in UO_{2+x} ." *Scientific reports*, vol. 4, p. 4216, 2014. 31, 32, 167, 168
- [111] Y. Ma, "A study of point defects in UO_{2+x} and their impact upon fuel properties," Ph.D. dissertation, Université d'Aix-Marseille, 2017. 31
- [112] P. Contamin and J. J. Bacmann, "Autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium surstoichiométrique," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 42, pp. 54–64, 1972. 31
- [113] P. Ruello *et al.*, "Chemical diffusion in uranium dioxide - Influence of defect interactions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 325, no. 2-3, pp. 202–209, 2004. 31
- [114] P. Garcia *et al.*, "A defect model for UO_{2+x} based on electrical conductivity and deviation from stoichiometry measurements," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 494, pp. 461–472, 2017. 31
- [115] D. A. Andersson *et al.*, "Role of di-interstitial clusters in oxygen transport in UO_{2+x} from first principles," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 6, pp. 3–6, 2009. 32, 166, 167, 168
- [116] X. M. Bai *et al.*, "Migration mechanisms of oxygen interstitial clusters in UO_2 ." *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 25, no. 1, p. 015003, 2013. 32, 166, 167, 168, 169
- [117] J. Yu *et al.*, "Oxygen transport in off-stoichiometric uranium dioxide mediated by defect clustering dynamics," *Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 9, 2015. 32

- [118] R. K. Behera *et al.*, “Diffusion of oxygen interstitials in UO_{2+x} using kinetic Monte Carlo simulations : Role of O/M ratio and sensitivity analysis,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 472, pp. 89–98, 2016. 32
- [119] C. R. a. Catlow, “Point Defect and Electronic Properties of Uranium Dioxide,” *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 353, no. 1675, pp. 533–561, 1977. 36
- [120] N.-D. Morelon *et al.*, “A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide,” *Philosophical Magazine*, vol. 83, no. 13, pp. 1533–1555, 2003. 36
- [121] C. B. Basak, a. K. Sengupta, and H. S. Kamath, “Classical molecular dynamics simulation of UO_2 to predict thermophysical properties,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 360, pp. 210–216, 2003. 37
- [122] E. Yakub, C. Ronchi, and D. Staicu, “Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium dioxide,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 9, 2007. 37
- [123] B. G. Dick and A. W. Overhauser, “Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals,” *Physical Review*, vol. 112, no. 1, pp. 90–103, 1958. 37
- [124] P. Tiwary, A. van de Walle, and N. Gronbech-Jensen, “Ab initio construction of interatomic potentials for uranium dioxide across all interatomic distances,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 17, p. 174302, nov 2009. 37
- [125] K. Govers *et al.*, “Comparison of interatomic potentials for UO_2 . Part II : Molecular dynamics simulations,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 376, no. 1, pp. 66–77, 2008. 37
- [126] S. I. Potashnikov *et al.*, “High-precision molecular dynamics simulation of $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$: Pair potentials comparison in UO_2 ,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, no. 1-3, pp. 217–225, 2011. 37
- [127] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Physical Review B*, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453, 1984. 37
- [128] M. W. D. Cooper, M. J. D. Rushton, and R. W. Grimes, “A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides.” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 26, no. 10, p. 105401, 2014. 38, 44, 76, 77, 84
- [129] T. Liang *et al.*, “Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials,” *Materials Science and Engineering R : Reports*, vol. 74, no. 9, pp. 255–279, 2013. 38, 57
- [130] A. C. T. Van Duin *et al.*, “ReaxFF : A reactive force field for hydrocarbons,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001. 38
- [131] A. C. van Duin *et al.*, “ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, pp. 3803–3811, 2003. 38
- [132] P. Broqvist *et al.*, “A ReaxFF Force-Field for Ceria Bulk, Surfaces and Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 24, p. 150329131332006, 2015. 38
- [133] A. K. Rappé and W. A. Goddard, “Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 8340, pp. 3358–3363, 1991. 38, 39, 44, 48, 62

- [134] J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 8, pp. 5566–5568, mar 1989. 38
- [135] F. H. Streitz and W. Mintmire, "Electrostatic potentials for metal-oxide surfaces and interfaces," *Physical Review B*, vol. 50, no. 16, pp. 11 996–12 003, 1994. 38, 40
- [136] R. P. Iczkowski and J. L. Margrave, "Electronegativity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, no. 17, pp. 3547–3551, 1961. 39, 40
- [137] D. M. York and W. Yang, "A chemical potential equalization method for molecular simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 1, p. 159, 1996. 40
- [138] R. A. Nistor *et al.*, "A generalization of the charge equilibration method for nonmetallic materials," *Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 9, 2006. 40
- [139] S. M. Valone, S. R. Atlas, and M. I. Baskes, "Fragment Hamiltonian model potential for nickel : metallic character and defects in crystalline lattices," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 22, p. 045013, 2014. 40
- [140] J. Goniakowski and C. Noguera, "Electronic structure of clean insulating oxide surfaces II. Modifications of the ionic-covalent bonding," *Surface Science*, vol. 319, no. 1-2, pp. 81–94, 1994. 40
- [141] C. Noguera, *Physics and Chemistry of Oxide Surfaces*. Cambridge : Cambridge University Press, 1996. 44
- [142] N. Salles, "Étude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulations à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes," Ph.D. dissertation, Université de Bourgogne, 2014. 40, 45, 48, 53, 73
- [143] R. Tétot and A. Hallil, "SMASH : Simulation des MATériaux de Structure Hétérogène." 40, 42, 43, 56, 57
- [144] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A simple empirical N-body potential for transition metals," *Philosophical Magazine A*, vol. 50, no. 1, pp. 45–55, 1984. 41
- [145] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, "Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model," *Philosophical Magazine A*, vol. 59, no. 2, pp. 321–336, 1989. 41
- [146] K. G. Murty, *Linear Programming*. New York : Wiley, 1983. 42
- [147] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, mar 1995. 45, 53, 56, 159
- [148] E. Bitzek *et al.*, "Structural relaxation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 17, pp. 1–4, 2006. 46
- [149] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, "Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths," *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9901–9904, 2000. 47, 53, 166
- [150] G. Henkelman and H. Jónsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points," *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000. 47, 53
- [151] S. Smidstrup *et al.*, "Improved initial guess for minimum energy path calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 21, 2014. 47

- [152] D. Wolf *et al.*, “Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise $r(-1)$ summation,” *Journal Of Chemical Physics*, vol. 110, no. 17, pp. 8254–8282, 1999. 48, 53
- [153] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, “Dynamical fluctuating charge force fields : Application to liquid water,” *The Journal of chemical physics*, vol. 101, no. 7, pp. 6141–6159, 1994. 48, 53, 56
- [154] E. Clouet, “Babel Software.” 49, 53, 90, 100, 102, 121, 134, 136
- [155] V. Bulatov and W. Cai, *Computer Simulations of Dislocations (Oxford Series on Materials Modelling)*. New York, NY, USA : Oxford University Press, Inc., 2006. 50
- [156] E. Clouet, L. Ventelon, and F. Willaime, “Dislocation core energies and core fields from first principles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 55502, 2009. 50, 90
- [157] D. Rodney *et al.*, “Ab initio modeling of dislocation core properties in metals and semiconductors,” *Acta Materialia*, vol. 124, pp. 633–659, 2017. 50, 90, 133
- [158] V. Vitek, “Theory Of Core Structures Of Dislocations In Body-Centered Cubic Metals,” *Crystal Lattice Defects*, vol. 5, no. 1, pp. 1–34, 1974. 51
- [159] C. S. Hartley and Y. Mishin, “Characterization and visualization of the lattice misfit associated with dislocation cores,” *Acta Materialia*, vol. 53, no. 5, pp. 1313–1321, 2005. 51
- [160] A. Stukowski, “A triangulation-based method to identify dislocations in atomistic models,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 70, no. 1, pp. 314–319, 2014. 51
- [161] A. Wojdyr, “Debyer Software.” 52, 53, 175, 179
- [162] Z. Lin and L. V. Zhigilei, “Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in short-pulse laser-induced structural transformations : Molecular dynamics study,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, no. 18, pp. 1–19, 2006. 52
- [163] C. L. Farrow and S. J. Billinge, “Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering : Implications for modeling of nanoparticles,” *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, vol. 65, no. 3, pp. 232–239, 2009. 52
- [164] E. Maras *et al.*, “Improved Tight-Binding Charge Transfer Model and Calculations of Energetics of a Step on the Rutile TiO₂ (110) Surface,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10 391–10 399, 2015. 58
- [165] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, ser. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, USA, 1994. 62
- [166] S. M. Valone, “Quantum mechanical origins of the Iczkowski-Margrave model of chemical potential,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, no. 7, pp. 2253–2261, 2011. 63
- [167] S. Yadav *et al.*, “First-principles density functional theory study of generalized stacking faults in TiN and MgO,” *Philosophical Magazine*, vol. 6435, no. November, pp. 1–12, 2013. 82
- [168] N. Chaari, E. Clouet, and D. Rodney, “First-principles study of secondary slip in zirconium,” *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 7, pp. 1–5, 2014. 88
- [169] J. Amodeo, P. Carrez, and P. Cordier, “Modelling the effect of pressure on the critical shear stress of MgO single crystals,” *Philosophical Magazine*, vol. 92, no. 12, pp. 1523–1541, 2012. 88

- [170] A. M. Goryaeva, P. Carrez, and P. Cordier, "Modeling defects and plasticity in MgSiO₃ post-perovskite : Part 1—generalized stacking faults," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 42, no. 10, pp. 781–792, 2015. 88
- [171] R. Peierls, "The size of a dislocation," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 52, pp. 34–37, 1940. 88, 109
- [172] F. R. N. Nabarro, "Dislocations in a Simple Cubic Lattice," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 59, no. 1940, p. 256, 1947. 88, 109
- [173] C. Z. Wang *et al.*, "Undissociated screw dislocation in Si : Glide or shuffle set?" *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 5, pp. 1–4, 2006. 96
- [174] Y. N. Osetsky and D. J. Bacon, "An atomic-level model for studying the dynamics of edge dislocations in metals," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 11, no. 4, pp. 427–446, 2003. 102
- [175] D. Rodney, "Activation enthalpy for kink-pair nucleation on dislocations : Comparison between static and dynamic atomic-scale simulations," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 14, pp. 1–9, 2007. 104
- [176] H. Koizumi, H. O. K. Kirchner, and T. Suzuki, "Kink pair nucleation and critical shear stress," *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 41, no. 12, pp. 3483–3493, 1993. 113, 145
- [177] J. Lothe, "Dislocations in Continuous Media," in *Elastic Strain Fields and Dislocation Mobility*, V. L. Indenbom and J. Lothe, Eds., 1992, ch. 2, pp. 187–235. 136, 145
- [178] J. M. Lefebvre and J. Soullard, "Calcul d'énergie de fautes d'empilement dans le dioxyde d'uranium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 60, pp. 59–65, 1976. 137
- [179] B. Joos, J., Zhou, "The Peierls-Nabarro model and the mobility of the dislocation line," *Philosophical Magazine A*, vol. 81, no. 5, pp. 1329–1340, 2001. 137
- [180] O. MacKain, "Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium," Ph.D. dissertation, Université Lyon 1, 2017. 137
- [181] B. Lüthi, "Modélisation ab initio des interactions dislocation-soluté dans les métaux de transition cubiques centrés," Ph.D. dissertation, Université Lyon 1, 2017. 137
- [182] G. Dolling, R. A. Cowley, and A. D. B. Woods, "The crystal dynamics of uranium dioxide," *Canadian Journal of Physics*, vol. 43, no. 8, pp. 1397–1413, 1965. 139, 150
- [183] Y. L. Iunin and V. I. Nikitenko, "Modes of kink motion on dislocations in semiconductors," *Scripta Materialia*, vol. 45, no. 11, pp. 1239–1246, 2001. 145
- [184] P. Carrez, D. Ferré, and P. Cordier, "Thermal activation of dislocation glide in MgO based on an Elastic-Interaction model of kink-pair nucleation," *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 3, p. 012011, 2009. 145
- [185] A. Kraych *et al.*, "Peierls potential and kink-pair mechanism in high-pressure MgSiO₃ perovskite : An atomic scale study," *Physical Review B*, vol. 93, no. 1, pp. 1–9, 2016. 145
- [186] A. Seeger and P. Schiller, "Bildung und Diffusion von Kinken als Grundprozess der Versetzungsbewegung bei der Messung der inneren Reibung," *Acta Metall.*, vol. 10, p. 348, 1962. 146, 148
- [187] U. F. Kocks, A. S. Argon, and M. F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slip*. Harvard : Pergamon Press, 1975. 148

- [188] P. Cordier, J. Amodeo, and P. Carrez, “Modelling the rheology of MgO under Earth’s mantle pressure, temperature and strain rates,” *Nature*, vol. 481, no. 7380, pp. 177–180, jan 2012. 153
- [189] L. Kubin, *Dislocations, Mesoscale Simulations and Plastic Flow*. Oxford : Oxford University Press, 2013. 153
- [190] R. Ngayam-happy, M. Krack, and A. Pautz, “Effects of stoichiometry on the defect clustering in uranium dioxide,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, 2015. 165, 171
- [191] D. S. Aidhy *et al.*, “Kinetically evolving irradiation-induced point defect clusters in UO₂ by molecular dynamics simulation,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 10, pp. 1–9, 2009. 165
- [192] X. Gonze *et al.*, “Abinit : First-principles approach to material and nanosystem properties,” *Computer Physics Communications*, vol. 180, no. 12, pp. 2582 – 2615, 2009. 179
- [193] G. Baldinozzi, “Diffraction aux neutrons et affinement Rietveld de la phase alpha-U₄O₉ à 2,5K,” 2018. 179
- [194] M. Athènes, “Computation of a chemical potential using a residence weight algorithm,” *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 66, no. 4, p. 14, 2002. 201, 202
- [195] G. Adjanor, M. Athènes, and J. M. Rodgers, “Waste-recycling Monte Carlo with optimal estimates : Application to free energy calculations in alloys,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 4, pp. 1–13, 2011. 201, 202

Titre : Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium

Mots clés : dioxyde d'uranium, atomistique, dislocations, plasticité, agrégats d'oxygènes, U_4O_9

Résumé : L'objectif de ce travail consiste d'une part à étudier la plasticité dans le dioxyde d'uranium en décrivant à l'échelle atomique le mécanisme de glissement des dislocations, et d'autre part à étudier l'oxyde sur-stœchiométrique en déterminant les configurations atomiques et les relations structurales des phases se formant sur le diagramme en fonction de la stœchiométrie O/U et de la température. Nous réalisons pour cela des simulations à l'échelle atomique par minimisation d'énergie et par dynamique moléculaire à l'aide d'un potentiel empirique complexe à charges variables, autorisant des modifications de charges d'ions en fonction de leur environnement local. Cette étude nous a permis dans un premier temps de caractériser la plasticité dans les monocristaux d' UO_2 en montrant qu'elle est produite dans les plans de glissement principaux $\{100\}$ par glissement thermiquement activé de dislocations coin à basse température par un procédé de germination et de croissance de paires de décrochements sur ces dislocations. Dans un second temps, le même potentiel empirique nous a permis de préciser à l'échelle atomique la structure de la phase désordonnée UO_{2+x} à haute température et l'évolution en fonction de la température de la structure de la phase ordonnée U_4O_{9-y} . Nous donnons alors une description atomistique d'une partie du diagramme de phase. Ainsi, l'outil que nous utilisons, un potentiel à charges variables, nous a permis de mieux comprendre les propriétés de l' UO_2 et d'une façon plus générale, nous prouvons que ce type d'outil est prometteur complémentaire aux potentiels empiriques classiques et aux méthodes ab-initio pour modéliser des systèmes atomiques complexes.

Title: Atomic scale study of plasticity and hyper-stoichiometry in uranium dioxide

Keywords: uranium dioxide, atomic scale, dislocations, plasticity, oxygen clusters, U_4O_9

Abstract: The aim of this work is to study on the first hand plasticity in uranium dioxide by the mean of an atomic scale characterization of dislocations glide mechanisms, and on the other hand to study hyper-stoichiometric uranium dioxide by the determination of atomic configurations and their relations that appear on the phase diagram as a function of O/U ratio and temperature. To achieve this, we perform atomic scale simulations by energy minimization and molecular dynamics using a complex variable charge empirical potential, which let the ionic charges vary as the local atomic environment is modified. We firstly characterize plasticity in UO_2 single crystals and show that it is governed in the $\{100\}$ main glide planes by thermally activated edge dislocations glide at low temperatures by a mechanism of nucleation and growth of kink pairs on these dislocations. Then, the same empirical potential let us derive at the atomic scale the structure of the high temperature disordered UO_{2+x} phase and the evolution with temperature of the ordered structure U_4O_9 . This gives an atomistic description of part of the U-O phase diagram. So, the tool we use, a variable charge empirical potential, let us understand more precisely UO_2 properties, and more generally we prove that this kind of tool is a promising alternative to classical empirical potentials and ab-initio methods to model complex atomic systems.

