



HAL
open science

Comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation : effet couplé de l'endommagement nucléaire et des excitations électroniques

Marion Bricout

► To cite this version:

Marion Bricout. Comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation : effet couplé de l'endommagement nucléaire et des excitations électroniques. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASP064 . tel-03098669

HAL Id: tel-03098669

<https://theses.hal.science/tel-03098669>

Submitted on 5 Jan 2021

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.

Comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation : Effet couplé de l'endommagement nucléaire et des excitations électroniques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 576, Particules Hadrons Énergie et Noyau :
Instrumentation, Imagerie, Cosmos et Simulation (PHENIICS)

Spécialité de doctorat : Énergie nucléaire

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Département des Matériaux pour le
Nucléaire, 91191, Gif-sur-Yvette, France

**Thèse présentée et soutenue à Saclay,
le 27 Novembre 2020, par**

Marion BRICOUT

Composition du Jury

Pedro DE OLIVEIRA

Professeur, Université Paris-Saclay

Président du jury

Clotilde GAILLARD

Chargée de Recherche, HDR, IPNL Lyon

Rapporteuse & Examinatrice

Isabelle MONNET

Ingénieur de Recherche, HDR, CEA Caen

Rapporteuse & Examinatrice

Gaëlle CARLOT

Ingénieur de Recherche, CEA Cadarache

Examinatrice

Thierry WISS

Directeur de Recherche, JRC Karlsruhe, Allemagne

Examineur

Frederico GARRIDO

Professeur des Universités, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

Gaëlle GUTIERREZ

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

Co-encadrante & Examinatrice

Claire ONOFRI

Ingénieur de Recherche, CEA Cadarache

Co-encadrante & Examinatrice

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury, malgré les conditions exceptionnelles de soutenance : **Pedro De Oliveira**, d'avoir accepté d'être président de ce jury de thèse et pour nos sympathiques échanges juste avant et à la suite de la soutenance, **Clotilde Gaillard** et **Isabelle Monnet**, d'avoir accepté de rapporter ma thèse et de m'avoir apporté vos remarques et conseils, **Gaëlle Carlot** et **Thierry Wiss** d'avoir accepté d'être examinateurs.

Je souhaite maintenant remercier **Frederico Garrido**, mon directeur de thèse, d'avoir toujours suivi ce travail de près malgré ton emploi du temps chargé et de t'être toujours rendu disponible lorsque j'en avais besoin. J'aimerais également remercier **Gaëlle Gutierrez**, pour ta bonne humeur, la qualité de ton encadrement et nos nombreuses balades/discussions, en conférence, à Caen ou encore, à Cadarache. Merci à **Claire Onofri** pour ton encadrement et tes conseils avisés, je n'oublierai pas nos longues journées au MET.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude envers d'une part, le SRMP et en particulier **Jean-Luc Béchade**, **Céline Cabet** et **Bruno Boizot**, et d'autre part, le SESC et le SA3E, en particulier **Gérald Jomard** et **Jérôme Lamontagne** pour m'avoir accueilli en thèse et avoir toujours été à l'écoute.

Merci aux chercheurs et techniciens du LCPC et du LCU, trop nombreux pour tous être cités ici, pour nos discussions intéressantes. Je tiens particulièrement à remercier **Doris Drouan**, pour ta disponibilité et ton aide précieuse lors de mes différentes missions à CAD.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont aidé dans la mise en œuvre et la réalisation des expériences d'irradiations aux ions : **l'équipe de JANNuS Orsay** et celle du **GANIL**.

Je remercie **Dominique Gosset**, **Guido Roma**, **Renaud Belin**, **Thomas Jourdan**, **Patrick Simon** et **Lionel Desgranges** pour nos discussions fructueuses à la salle café ou autour d'un pc.

Un grand merci à l'équipe JANNUS, avec qui j'ai pu me délecter de bons petits plats (Sodexo, petits restos parisiens ou handmade) et partager nos diverses anecdotes : **Marie Loyer-Prost**, pour nos sympathiques running (que dis-je ! nos sprints) du midi, **Laurent Roux**, pour tes très nombreux contacts et ta bienveillance, **Stéphanie Pellegrino**, pour nos discussions et tes conseils sur l'analyse par faisceau d'ions, **Guillaume Adroit**, pour nos différents « road trip » vachement cool, **Frédéric Leprêtre**, pour ta bonne humeur et ta disponibilité, **Ana Paula Barabé**, pour tes

anecdotes couture, tricot, jeunesse et j'en passe, **Hervé Martin**, pour tout ton « blabla-blablaba » et ton franc-parler, **Xavier Glad**, pour ta bonne humeur, tes « bonnes » blagues et tes nombreux conseils, et ceux que j'ai malheureusement peu côtoyé : **Frédéric Nozais** et **Pierre Billaud**. Ce fut un réel plaisir de partager ces 3 années avec vous.

Merci à **Aurélien Debelle**, pour nos longues heures passées sur le dépouillement des diffracto et nos discussions pour essayer d'en tirer des conclusions. La balade à Vinon-sur-Verdon avec Gaëlle ou la bonne glace à Astana resteront de très bons souvenirs.

Merci aussi à **Yves Pipon**, de m'avoir transmis ton savoir sur le modèle ITS et d'avoir ensuite répondu, avec patience et bienveillance, à mes nombreuses questions sur ce dernier. Ce fut toujours un plaisir d'échanger avec toi.

Je remercie mes collègues de bureau : **Gaut(h)ier**, **Kan**, **Marie-José**, **Mohand** et **Achref**. Merci d'avoir été mes co-bureaux de choix, d'avoir toujours un peu plus challengé MJ et de m'avoir fait rire à de nombreuses reprises. Merci en particulier à Gautier et à Kan avec qui j'ai pu partager de nombreux moments, « hors bureau » : la climatisation sur l'autoroute, la longue balade à n'en plus finir en plein soleil à Massy, le zoo de Beauval, les matchs de Coupe du Monde, les barbecues, etc.

Merci également à mon amie **Amani**, toujours présente lors de mes déplacements à Aix-en-Provence. Merci pour tes délicieux repas, ta gentillesse et ton écoute.

Merci aussi aux copains : **Jacques** pour nos délires farfelus et nos soirées (au passage, on t'a fumé au beer pong), **Robin** pour nos longues soirées à essayer de trouver la perle des buffets à volonté et nos passionnantes sessions skate (petite pensée à tes lombaires) et **Nath** pour nous avoir suivi et supporté dans nos délires.

Merci à **ma famille** et à **ma belle-famille**, pour votre oreille attentive, votre présence le jour de la soutenance et votre patience même lorsque vous n'y compreniez rien.

Et je ne pourrais finir ces remerciements sans citer mon pilier, ma moitié, mon bibou... Un immense merci à **Baptiste** d'avoir été présent au cours de ces 3 dernières années, pour ton soutien, ton investissement, ton aide précieuse alors que tu ne comprenais pas grand-chose à tout ça. Ton soutien m'a donné la force et le courage d'aller au bout de ce travail, même lorsque je ne croyais plus en moi. Et comme tu dis souvent... « *Vas-y, j'ai, j'ai, j'ai, j'ai... Ah bah non j'ai pas !* ». Au fait, tacos ce soir ?

Et à mon tout petit Sacha...

Table des matières

Introduction générale	11
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique	15
1. Le réacteur nucléaire	16
1.1. Principe d'un réacteur à eau sous pression (REP)	16
1.2. Evolution du combustible en réacteur	18
1.2.1. Description du combustible UO ₂	18
1.2.2. La réaction de fission nucléaire	19
1.2.3. Echelle macroscopique	21
1.2.4. Echelle microscopique	22
2. Interaction particule – matière	25
2.1. Sources de l'irradiation	25
2.1.1. Les particules neutres et les rayonnements : neutrons, gamma et neutrinos	25
2.1.2. Les particules chargées	26
2.2. Interaction particule-matière	27
2.2.1. Pertes d'énergie	27
2.2.2. Processus principaux d'endommagement	30
2.3. Description des défauts cristallins	34
2.3.1. Défauts ponctuels	34
2.3.2. Défauts étendus	35
2.4. Conclusion	37
3. Défauts engendrés par l'irradiation aux ions dans le dioxyde d'uranium	39
3.1. Effets de l'irradiation aux ions	39
3.2. Défauts ponctuels	39
3.2.1. Formation des défauts ponctuels et cascades de déplacements	39
3.2.2. Évolution des défauts ponctuels avec la température	41
3.2.3. Défauts étendus	42
3.2.4. Formation de traces de fission	47
3.2.5. Conséquence de la déformation de la structure de UO ₂ sous irradiation	49
3.3. Effet couplé de l'endommagement électronique sur les défauts balistiques	50
3.3.1. Cas des autres matériaux	51
3.3.2. Cas du dioxyde d'uranium	55
3.3.3. Conclusion	57
4. Conclusion	59
CHAPITRE 2 : Méthodologie	63
1. Démarche expérimentale	64
2. Préparation des échantillons	66
2.1. Préparation des disques massifs	66
2.2. Préparation des lames minces	67
2.2.1. Préparation tripode et attaque chimique	68
2.2.2. Préparation FIB	70
2.2.3. Mesure d'épaisseur (Electron Energy Loss Spectrometry : EELS)	72
3. Conditions d'irradiations	74
3.1. JANNuS Saclay	74
3.2. JANNuS Orsay	76

4.	Caractérisations des échantillons irradiés aux ions	78
4.1.	Diffraction des rayons X	78
4.1.1.	Principe.....	78
4.1.2.	Méthode des $\sin^2\psi$	81
4.2.	Microscopie électronique en transmission	85
4.2.1.	Principe de fonctionnement.....	86
4.2.2.	Contrastes des images et des défauts	87
4.2.3.	Mesure des densités des défauts étendus	89
4.3.	Spectroscopie Raman	90
4.3.1.	Principe de la diffusion Raman	91
4.3.2.	Conditions d'analyse.....	93
4.3.3.	Résolution.....	94
4.3.4.	Spectroscopie Raman du dioxyde d'uranium	95
5.	Conclusion	98
CHAPITRE 3 : Mise en évidence de l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire dans le dioxyde d'uranium		101
1.	Introduction.....	102
2.	Evolution microstructurale de UO₂ sous irradiation simple faisceau en fonction des régimes de pertes d'énergie du projectile	104
2.1.	Evolution des défauts étendus observés par MET	104
2.1.1.	Boucles et lignes de dislocation.....	104
2.1.2.	Bulles/cavités.....	110
2.2.	Etude de l'état de contraintes en DRX	111
2.3.	Étude de l'évolution des défauts ponctuels par spectroscopie Raman	116
2.4.	Conclusions	120
3.	Etude de l'évolution des défauts étendus sous irradiation double faisceau	121
3.1.	Suivi de l'évolution des défauts étendus.....	121
3.1.1.	Boucles et lignes de dislocation.....	121
3.1.2.	Bulles/cavités.....	126
3.2.	Etude de l'état de contrainte par DRX	127
3.3.	Etude de l'évolution des défauts ponctuels par spectroscopie Raman	132
3.3.1.	Evolution des défauts ponctuels moyennée sur la profondeur sondée.....	132
3.3.2.	Evolution de l'endommagement en fonction de la profondeur.....	134
3.4.	Conclusions	135
4.	Discussion	137
5.	Conclusion	141
CHAPITRE 4 : Rôle de l'excitation électronique sur l'effet couplé lors d'irradiations simultanées		143
1.	Introduction.....	144
2.	Modifications du taux d'excitations électroniques lors des irradiations simultanées	147
2.1.	Evolution des défauts étendus.....	147
2.1.1.	Boucles et lignes de dislocation.....	147
2.1.2.	Bulles/cavités.....	152
2.2.	Déformation élastique induite par l'irradiation	155
2.3.	Evolution des défauts ponctuels	157

3. Effet du taux d'excitation électronique sur l'évolution microstructurale de l'UO₂ en condition d'irradiation simultanée	159
3.1. Comparaison des irradiations	159
3.1.1. Evolution des défauts étendus	159
3.1.2. Déformation de la couche irradiée par les deux faisceaux d'ions	162
3.1.3. Evolution des défauts ponctuels	164
3.2. Discussion.....	164
4. Conclusion	172
CHAPITRE 5 : Effet des excitations électroniques sur les cinétiques d'endommagement in situ	175
1. Introduction	176
2. Cinétique d'évolution des défauts ponctuels en fonction de la fluence d'irradiation	177
2.1. Effet des irradiations en simple faisceau.....	177
2.1.1. Evolution du spectre Raman de l'UO ₂ en fonction de la fluence sous irradiation favorisant l'endommagement nucléaire.....	177
2.1.2. Modèle d'ajustement des cinétiques d'endommagement	180
2.1.3. Evolution des caractéristiques des spectres Raman (largeur T _{2g} et aire normalisée de la bande LO) en fonction des conditions d'irradiation	182
2.2. Effet de l'irradiation simultanée.....	187
3. Cinétique d'évolution des défauts étendus en fonction de la fluence	192
3.1. Effet séparé de l'endommagement nucléaire et de l'endommagement électronique.....	192
3.1.1. Irradiation avec des ions Xe de 390 keV	193
3.1.2. Irradiation Si 6 MeV	197
3.2. Effet couplé des deux pertes d'énergie électronique et nucléaire	198
3.2.1. Irradiation séquentielle : Xe puis Si	198
3.2.2. Evolution des défauts étendus sous irradiation simultanée	200
4. Discussion	205
5. Conclusion	210
Conclusion générale et Perspectives	213
Références	219
Annexe 1 – Principe des accélérateurs d'ions	231
Annexe 2 – Calculs SRIM	235
Annexe 3 – Mesures de doses par RBS	239
Annexe 4 – Détermination des énergies déposées sur un rayon de 1 nm	241

INTRODUCTION GENERALE

La hausse de la population mondiale et la croissance de la demande énergétique imposent d'avoir recours à des sources d'énergie alternatives aux énergies fossiles. La production d'énergie à partir de la réaction de fission nucléaire présente de nombreux atouts pour relever ce défi énergétique, tels qu'une faible émission de gaz à effet de serre et une importante capacité de production d'électricité. Aujourd'hui, près de 11 % de l'électricité produite mondialement provient de l'énergie nucléaire. La filière des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est la plus répandue dans le monde. En France, cette dernière constitue l'intégralité du parc nucléaire en fonctionnement et produit jusqu'à 75 % de l'électricité consommée.

Le dioxyde d'uranium est un des combustibles utilisés dans les REP. Il se présente sous forme de pastilles cylindriques, empilées et maintenues dans une gaine en alliage de zirconium pour former un « crayon ». L'énergie est en partie produite par la réaction de fission des atomes d'uranium 235 après capture d'un neutron. En réacteur, le combustible nucléaire est soumis à différentes sources d'irradiation (des fragments de fission, des neutrons, des particules bêta issues des produits de fission ou encore des particules alpha et noyaux de recul provenant de la désintégration alpha des actinides formés par capture neutronique). La majorité de l'énergie produite par la réaction de fission est transmise aux fragments de fission (FF) divisés en deux groupes : les FF légers, d'une énergie de 90 MeV et les FF lourds, d'une énergie de 65 MeV. Différents phénomènes complexes interviennent de façon simultanée et génèrent d'importantes modifications physico-chimiques du combustible au cours de l'irradiation. A l'échelle atomique, sous l'effet du ralentissement des particules dans la matrice UO_2 , ces processus provoquent, d'une part, une contribution électronique à l'endommagement, consécutive aux ionisations ou aux excitations électroniques des atomes de la cible, et, d'autre part, une contribution nucléaire à l'endommagement, produisant des cascades de déplacements atomiques. Ces différentes sources d'endommagement induisent une évolution de la microstructure du solide irradié à l'échelle nanométrique avec la création de nombreux défauts ponctuels, de boucles et lignes de dislocation, de bulles/cavités pouvant contenir les gaz de fission et de précipités métalliques. A l'échelle macroscopique, ces processus conduisent à des phénomènes de gonflement et de restructuration, accrus par un fort gradient de température au sein du combustible (de l'ordre de 500 °C entre le centre et la périphérie de la pastille) du fait de la nature céramique du combustible.

Depuis plusieurs années, des activités de recherches, cherchant à améliorer la compréhension du comportement du combustible en réacteur, sont menées via des expériences à caractère paramétrique pour lesquelles les effets sont étudiés séparément. Ainsi, afin de décorréliser les différents phénomènes physico-chimiques mis-en-jeu pendant l'irradiation, des expériences d'irradiations aux ions ont été mises en œuvre en faisant varier différents paramètres tels que la nature du projectile, son énergie, la fluence, le flux d'irradiation ou la température de l'échantillon sous irradiation.

L'ensemble des résultats de la littérature montre que lors d'irradiations conduites avec des ions favorisant les pertes d'énergie nucléaire, les études ont montré que l'augmentation de la fluence d'irradiation entraîne la formation de défauts ponctuels et de défauts étendus. De petites boucles de dislocations apparaissent et grossissent jusqu'à se transformer en lignes par recouvrement géométrique. Des bulles/cavités, visibles dès les premières fluences et de taille constante au cours de l'irradiation, sont également mises en évidence. L'influence des pertes d'énergie électronique sur l'évolution du dioxyde d'uranium sous irradiation, beaucoup moins documentée que le bombardement balistique, a surtout été étudiée pour des taux d'excitation électronique supérieurs à 25 keV.nm^{-1} . Les études montrent la formation de traces le long de la trajectoire des projectiles qui demeurent cristallines.

Bien que l'influence séparée des endommagements électroniques et balistiques soit assez bien documentée, l'effet couplé sur la microstructure du combustible des deux pertes d'énergie, et la compréhension des mécanismes qui y sont associés, n'ont jamais fait l'objet d'études systématiques. Les premiers résultats obtenus au cours d'irradiations avec des ions maximisant les pertes d'énergie électronique, sur des échantillons d' UO_2 préimplantés avec des ions de basse énergie favorisant l'endommagement nucléaire, ont montré une diminution du dommage sondé par spectroscopie Raman, ainsi qu'une diminution de la densité des lignes de dislocation. De plus, une première expérience d'irradiation simultanée (endommagements nucléaire et électronique produite simultanément par deux projectiles distincts) indique également une diminution partielle du dommage. Cependant, ces deux résultats ne permettent pas d'appréhender les mécanismes associés.

L'originalité et les principaux objectifs de cette thèse de doctorat sont d'étudier le couplage entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire des projectiles chargés qui se ralentissent dans le dioxyde d'uranium, d'identifier les paramètres physiques pertinents et de comprendre les mécanismes de réorganisation structurale et microstructurale du solide soumis à ces conditions d'irradiation très spécifiques (irradiations simultanées en double faisceau), jamais explorées de manière systématique dans les travaux antérieurs. La comparaison directe de l'effet des irradiations simultanées avec les irradiations conduites séquentiellement, à projectile

et énergie identique, est une méthodologie de choix afin d'apporter un éclairage sur l'importance de la simultanéité spatiale et temporelle des dépôts d'énergie à l'évolution structurale d'un solide sous irradiation.

Dans ce contexte, des caractérisations pendant et après irradiation ont été réalisées par spectroscopie Raman, Microscopie Electronique en Transmission et Diffraction des Rayons X sur des échantillons d' UO_2 irradiés avec des ions. Le couplage entre ces différentes techniques de caractérisation, sondant la microstructure à différentes échelles et avec différentes sensibilités, permet d'obtenir des informations complémentaires sur l'évolution des défauts ponctuels et étendus.

Le manuscrit se compose de cinq chapitres :

- Le *Chapitre 1* présente une synthèse des données de la littérature sur les effets de l'irradiation dans le combustible nucléaire UO_2 . L'objectif de ce chapitre est de décrire le contexte de notre étude et de dresser un état de l'art des connaissances actuelles sur l'évolution sous irradiation du dioxyde d'uranium.
- Le *Chapitre 2* décrit la démarche expérimentale mise en œuvre et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse, permettant de sonder la déformation élastique résiduelle (DRX), le désordre local (spectroscopie Raman) et les défauts étendus (MET).
- Le *Chapitre 3* rassemble les résultats conduisant à la mise en évidence des phénomènes de couplage entre pertes d'énergie nucléaire et électronique lors d'une irradiation en double faisceau dans les conditions les plus favorables à la révélation d'effets spécifiques identifiées sur la plateforme JANNuS Saclay.
- Le *Chapitre 4* porte sur l'étude du phénomène, mis en évidence au Chapitre 3, suite à la variation du taux d'excitation électronique au cours d'irradiations en double faisceau. Cette modification du taux d'excitation électronique cherche à déterminer l'influence de ces dernières sur l'évolution des défauts engendrés par les pertes d'énergie nucléaire.
- Le *Chapitre 5* est dédié au suivi des cinétiques d'évolution de la microstructure en fonction de la fluence, grâce à des caractérisations en spectroscopie Raman et en MET réalisées au cours de l'irradiation.

Le manuscrit se termine sur une conclusion générale et les perspectives liées à la poursuite de cette étude.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude et de présenter les données utiles à la compréhension de ce manuscrit sur les effets de l'irradiation dans le combustible nucléaire. Il s'articule en trois parties.

Dans la première partie, le fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée, la réaction de fission, quelques propriétés du combustible ainsi que l'évolution de sa microstructure sous irradiation en réacteur sont brièvement décrites. Dans la deuxième partie, les interactions particule-matière sont développées après avoir détaillé les différentes sources d'irradiation en réacteur (neutrons, fragments de fission...). La troisième partie s'attache à la description de l'état de l'art concernant le comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation aux ions, utilisés comme simulant des fragments de fission. Seuls les résultats en lien avec notre étude sont décrits en détail. Enfin, les premières études sur les effets couplés des pertes d'énergie électronique et nucléaire sont présentées, d'abord dans les autres matériaux puis dans le dioxyde d'uranium, afin d'orienter notre étude par rapport aux précédentes recherches réalisées sur UO_2 .

1. Le réacteur nucléaire

Les Réacteurs de type Eau Pressurisée (REP), de puissance allant de 900 à 1450 MWe, sont les réacteurs majoritairement utilisés en France pour la production d'électricité.

Le paragraphe suivant introduit le principe de fonctionnement d'un REP et quelques caractéristiques physiques de son combustible. La réaction de fission est également présentée.

1.1. Principe d'un réacteur à eau sous pression (REP)

Un REP est divisé en trois circuits indépendants qui permettent la production de chaleur (circuit primaire), sa conversion en électricité (circuit secondaire) et le refroidissement, comme illustré à la Figure 1-1.

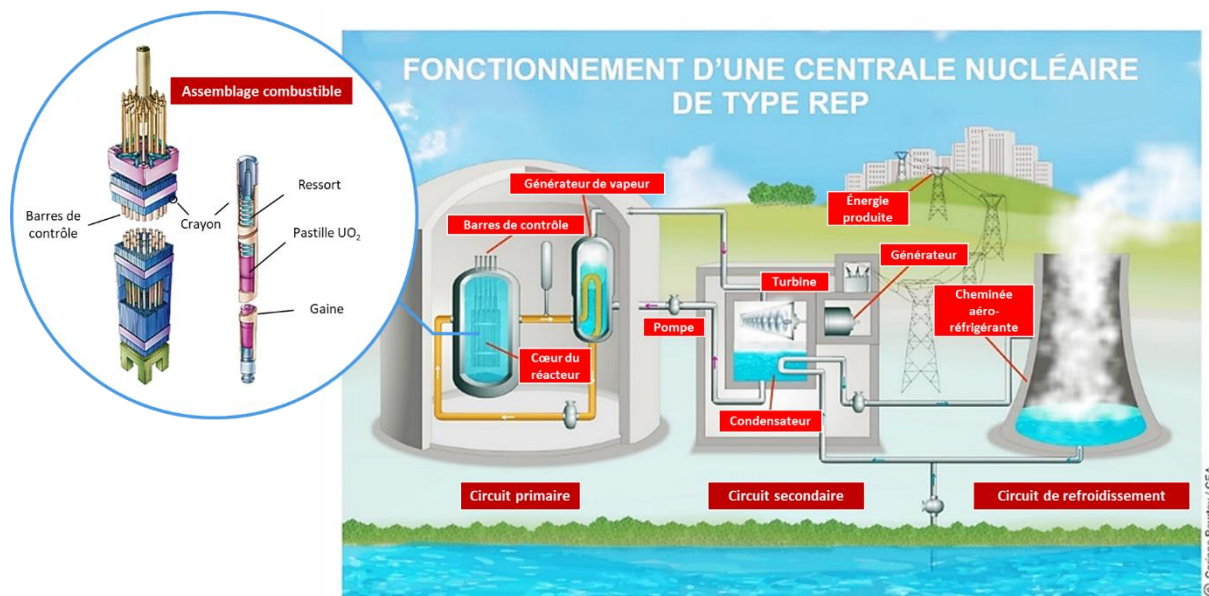


Figure 1-1 : Principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire [1].

Le cœur du réacteur, siège de la réaction de fission, est constitué d'assemblages composés de crayons combustibles, contenant des pastilles cylindriques de dioxyde d'uranium, enrichi entre 3 et 5 % en ²³⁵U, ou d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (Figure 1-1).

Les pastilles sont empilées dans une gaine en alliage de zirconium (appelé Zircaloy 4, constitué majoritairement de zirconium et d'éléments tels que l'étain, le chrome et le fer). Les crayons combustibles sont conditionnés sous une pression d'hélium à 35 bars dans le but d'améliorer les échanges thermiques entre la gaine et le combustible et de partiellement contrer la pression exercée par le fluide caloporteur. Les crayons sont réunis en faisceaux par des grilles de maintien pour constituer l'assemblage

combustible. Au sein du combustible nucléaire, la fission d'un noyau lourd, dit « fissile », après absorption d'un neutron, génère une énergie de l'ordre de 200 MeV. En réacteur, cette énergie libérée est récupérée par le fluide caloporteur. La vapeur d'eau créée par ce dernier actionne une turbine et permet la production d'électricité. Le noyau lourd ayant subi la réaction de fission se scinde en deux produits de fission (PF) plus légers ; des neutrons rapides et des rayonnements gamma sont également émis. Les neutrons émis par cette réaction de fission peuvent à nouveau être absorbés par des noyaux fissiles et provoquer ainsi de nouvelles fissions, entraînant une réaction en chaîne. Des barres de contrôle en carbure de bore (B_4C) ou en alliage ternaire (AIC pour argent indium et cadmium), mobiles et neutrophages, viennent coulisser dans les espaces libres de la grille pour contrôler la réaction en chaîne. Les assemblages sont immergés dans l'eau du circuit primaire qui sert à la fois de caloporteur, de réfrigérant et de modérateur neutronique. La section efficace de fission est beaucoup plus grande pour des neutrons de basse énergie cinétique. Le modérateur est par conséquent utilisé pour ralentir les neutrons. Ces neutrons initialement rapides sont dits thermalisés par l'eau et leur énergie cinétique décroît de 2 MeV à une énergie de 0,025 eV. La chaleur générée par la réaction de fission est transférée à l'eau du circuit primaire, dont la température augmente jusqu'à 300 °C. La pressurisation de cette dernière à 155 bars permet de la maintenir sous forme liquide. Le cœur du réacteur est placé dans une cuve étanche en acier protégée par une enceinte de confinement en béton. La gaine, la cuve et l'enceinte en béton constituent les 3 barrières de confinement du combustible et des produits de fission.

L'énergie du circuit primaire est récupérée par le circuit secondaire assurant la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. Cette énergie est transférée à un circuit contenant de l'eau sous forme liquide. Sous l'effet de la chaleur, cette dernière se vaporise et entraîne des turbines couplées à un alternateur, qui permettent la production d'électricité. Le rendement de conversion est d'environ 33 %. Le dernier circuit (circuit de refroidissement) assure le refroidissement de l'eau du circuit secondaire grâce à des cheminées aéro-réfrigérantes ou à de l'eau froide provenant de sources proches (fleuve ou eau de mer). L'eau du circuit secondaire ainsi condensée est réinjectée dans l'échangeur de chaleur du circuit primaire. Fonctionnant en circuit fermé, aucun échange de matière ne se produit ni entre les circuits primaires et secondaires ni avec l'environnement.

Au cours du temps, le combustible fissile s'épuise. Il est, selon le type de gestion, renouvelé en partie tous les 12 à 18 mois. Le combustible reste en réacteur pendant 3 ou 4 cycles, correspondant à 3 ou 5 ans, en fonction de la puissance du réacteur. Un cycle d'irradiation est caractérisé par le taux de combustion décrivant la quantité d'énergie produite par jour et par tonne d'uranium, exprimé en Wj/tU. En France, la

limite de ce taux est fixée en moyenne à 52 GWj/tU par assemblage [1]. Le taux de combustion peut également être défini en pourcentage d'atomes subissant une fission nucléaire et exprimé en %FIMA (%Fissions per Initial Metal Atom). La limite de 52 GWj/tU correspond alors à 5,2 %FIMA.

1.2. Evolution du combustible en réacteur

Cette partie présente d'abord la réaction de fission nucléaire et développe ensuite l'évolution du combustible. Le combustible étudié au cours de ce travail de doctorat est le dioxyde d'uranium, cette partie se consacre donc essentiellement sur son évolution.

1.2.1. Description du combustible UO_2

Le dioxyde d'uranium (UO_2) est une céramique oxyde réfractaire possédant un haut point de fusion (2874 ± 20 °C) [2]. La densité théorique d' UO_2 est de $10,952$ g.cm⁻³. Lors du frittage, une densité de $95,0 \pm 0,5$ % est visée. Cette dernière garantit une bonne stabilité de la pastille et lui permet d'accommoder son propre gonflement sous irradiation [3]. La taille moyenne des grains de la pastille obtenue après frittage est d'environ 10 μm. Le rapport oxygène/uranium dans les pastilles en fin de frittage est égal à $2,00 \pm 0,01$ [4]. La conductivité thermique du dioxyde d'uranium est faible, de l'ordre de $4,5$ W.m⁻¹.K⁻¹ à 450 °C. Elle diminue avec l'augmentation de la température, jusqu'à atteindre ~ 2 W.m⁻¹.K⁻¹ autour de 1500 °C [3]. Elle se détériore encore davantage avec l'irradiation [5].

Le dioxyde d'uranium présente une structure de type fluorine (CaF_2), schématisée par la Figure 1-2, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (O_h) [6]. Les atomes d'uranium forment une maille cubique face centrée de paramètre de maille de $5,471 \pm 0,001$ Å [7, 8]. Les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques de cette structure, avec une distance O-O égale à la moitié du paramètre de maille [9]. Dans cette configuration, la coordinence des atomes d'uranium est de 4 et celle des atomes d'oxygène de 8.

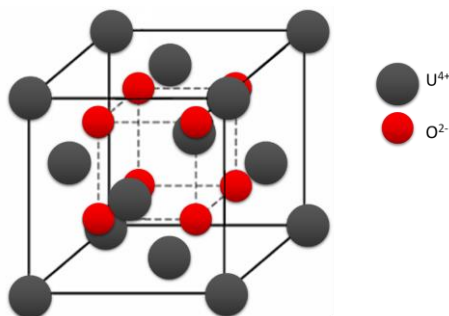


Figure 1-2 : Structure fluorine du dioxyde d'uranium.

Dans la structure fluorine, les cations U^{4+} sont stables et peu mobiles. Par conséquent, lors de l'augmentation de la température, les écarts à la stœchiométrie sont dus aux lacunes et aux interstitiels d'oxygène. En sous-stœchiométrie, les lacunes d'oxygène sont compensées par une réduction de certains cations à l'état trivalent. En légère sur-stœchiométrie, les atomes d'oxygène supplémentaires s'insèrent au milieu des arêtes et au centre du cube [10].

1.2.2. La réaction de fission nucléaire

Dans le combustible UO_2 , la réaction de fission de l'isotope fissile ^{235}U est induite par collision avec un neutron de basse énergie conduisant à la formation temporaire de ^{236}U . Un autre noyau fissile est également progressivement produit par capture neutronique sur les noyaux de ^{238}U : le ^{239}Pu . La réaction de fission génère deux noyaux excités et instables appelés fragments de fission (FF) et des neutrons. L'équation générale d'une réaction de fission est la suivante :



Où x est le nombre moyen de neutrons émis par fission, à savoir en moyenne 2,46 neutrons par fission de ^{235}U et 2,88 neutrons par fission de ^{239}Pu .

Chaque réaction de fission génère une énergie d'environ 200 MeV qui est dissipée dans la matrice UO_2 . Elle est presque entièrement transmise aux FF (170 MeV) et aux neutrons (2 MeV/neutron). Avec la production de neutrons, la réaction est auto-entretenu par un phénomène de réaction en chaîne. Si les neutrons disparaissent plus vite qu'ils ne sont produits, la réaction s'arrête peu à peu, le régime est dit « sous-critique ». Si, au contraire, le nombre de réactions de fission augmente, l'énergie dégagée augmente également. La réaction s'emballe et le régime est dit « sur-critique » [4]. En cas d'incident, la chute des barres de contrôle est programmée afin de stopper presque instantanément la réaction en chaîne. De plus, les FF, riches en neutrons suite à la réaction de fission, se désintègrent par décroissance β^- et entraînent également l'émission d'énergie sous forme de rayonnements gamma [11].

La probabilité de fission d'un noyau lourd dépend de l'isotope considéré et de l'énergie du neutron incident (Figure 1-3). En effet, la probabilité de fission de ^{235}U et de ^{239}Pu diminue lorsque l'énergie des neutrons augmente. Par exemple, la probabilité de fission d'un ^{235}U est plus importante dans le cas de la capture d'un neutron thermique (énergie inférieure à 1 eV) que d'un neutron rapide (énergie supérieure à 0,01 MeV). La réaction de fission génère des neutrons rapides qui sont ralentis par le fluide modérateur.

En réacteur, le fluide modérateur permet donc de diminuer l'énergie des neutrons afin d'augmenter la section efficace de capture neutronique.

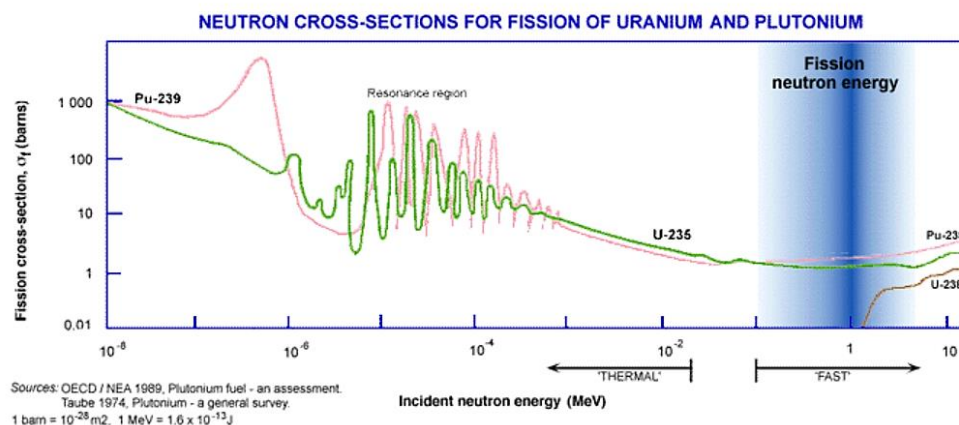


Figure 1-3 : Sections efficaces de fission induites par des neutrons en fonction de leur énergie cinétique pour différents noyaux lourds [12].

A chaque réaction de fission, deux FF sont donc créés : un fragment dit lourd d'une énergie de ~ 65 MeV et un fragment dit léger de ~ 90 MeV [13]. Ils perdent progressivement leur énergie jusqu'à s'implanter dans le solide. Ils deviennent alors des produits de fission (PF).

Du fait de leur fort excédent de neutrons vis-à-vis des protons, les PF subissent à leur tour plusieurs désintégrations avant de former des nucléides stables. La Figure 1-4 montre la distribution en masse des PF centrée autour des isotopes de masses 95 et 135 u. Elle dépend de l'énergie des neutrons incidents et de la nature du noyau fissile initial.

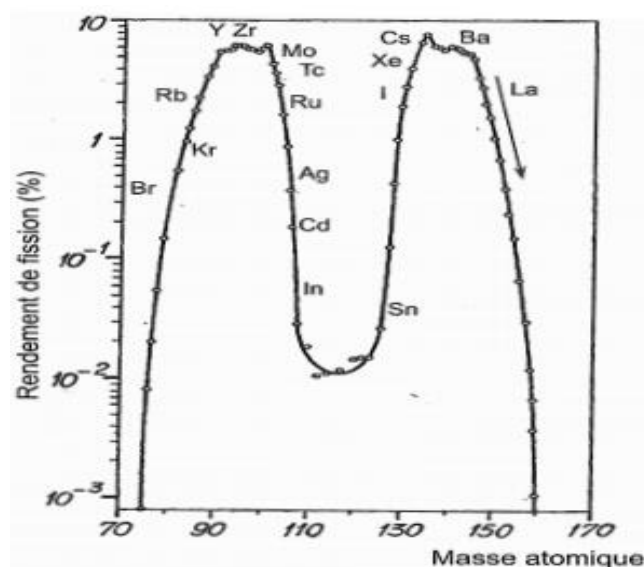


Figure 1-4 : Distribution en masse des PF à l'issue d'une réaction de fission d'un atome ^{235}U engendrée par un neutron [14].

D'un point de vue physico-chimique, les PF peuvent être présents sous forme de précipités métalliques, gazeux, ou en solution dans le combustible. Les plus abondants sont le zirconium, le molybdène, le baryum, le césium et le xénon. Selon leurs

caractéristiques, c'est-à-dire leur solubilité ou leur volatilité dans le combustible, les PF modifient les propriétés du combustible telles que la stœchiométrie ou la conductivité thermique.

1.2.3. Echelle macroscopique

En réacteur, les évolutions de la pastille combustible et de la gaine conditionnent l'équilibre mécanique du crayon combustible, représentées sur la Figure 1-5.

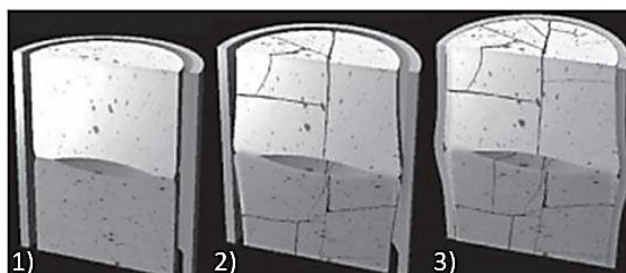


Figure 1-5 : Evolution des pastilles combustibles et de la gaine en réacteur. 1) état initial du crayon combustible, 2) fracturation des pastilles et mise en diablo, 3) mise en contact de la pastille et de la gaine à partir de 25 GWj/tU [3].

Dès le début de l'irradiation, une densification globale du matériau se produit par interaction des fragments de fission avec les pores du combustible. Une forte diminution de la densité des petits pores est alors observée. Parallèlement, la création de deux produits de fission pour chaque noyau lourd ayant subi la réaction de fission conduit à un gonflement du combustible qui se poursuit tout au long de l'irradiation en réacteur. De plus, les produits de fission gazeux comme le xénon ou le krypton peuvent, dans certaines conditions, former des bulles qui participent au gonflement global des pastilles. Par conséquent, cette contraction des pastilles est rapidement en compétition avec le gonflement. A partir de 15 GWj/tU, le gonflement des pastilles est prédominant. La faible conductivité thermique du dioxyde d'uranium induit un important gradient de température entre la gaine refroidie par l'eau du circuit primaire sur sa face externe et le cœur de la pastille. Il est compris entre 1000 à 1400 °C.cm⁻¹ [15]. En fonctionnement normal, la température atteint ainsi ~ 1100 °C au cœur de la pastille et 400-500 °C en périphérie. Cette différence de température induit une différence de dilatation thermique entre le cœur et la périphérie de la pastille générant des contraintes de traction supérieures à la résistance à la rupture du dioxyde d'uranium. Par conséquent, une fissuration importante de la pastille dès la première montée en puissance du réacteur est observée [3]. Le gradient thermique présent au sein de la pastille est à l'origine de la dilatation hétérogène de la pastille et de leur mise en diablo (Figure 1-5). Il entraîne également des phénomènes de diffusion des actinides et de l'oxygène au sein de la pastille.

A partir d'un taux de combustion d'environ 25 GWj/tU, la gaine flue et tend à être plaquée contre le combustible sous l'effet de la température, de l'irradiation et de la pression du fluide caloporteur (Figure 1-5(3)). Il se forme alors une couche de zircon interne par diffusion d'oxygène aux points de contact induisant une accroche entre la pastille et la gaine. Ce phénomène de corrosion sous contrainte est le facteur déterminant de l'intégrité de la gaine [16]. Il peut en effet entraîner la rupture de cette dernière et le relâchement des produits de fission.

1.2.4. *Echelle microscopique*

Les gaz de fission, créés par la réaction de fission, peuvent être relâchés dans le volume libre du crayon ou, du fait de leur caractère insoluble, précipiter sous forme de bulles dans la pastille combustible et participer au gonflement de cette dernière. Ils ont un effet négatif sur le comportement thermique et mécanique du crayon combustible.

En réacteur, différentes populations de bulles/cavités ont été observées dans l' UO_2 en fonction du taux de combustion. Pour les faibles taux de combustion (de 1 à 18 GWj/tU), de petites bulles/cavités intragranulaires, d'un diamètre de l'ordre du nanomètre, sont observées uniformément dans la matrice UO_2 à une densité comprise entre 10^{23} et 10^{24} bulles. m^{-3} quelle que soit la température (entre 700 et 1600 °C) [17]. Pour des taux de combustion supérieurs à 40 GWj/tU et des températures allant de 800 à 900 °C, plusieurs études ont signalé la formation de bulles/cavités plus grandes (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) souvent associés à des précipités ou à des dislocations [18–21]. Au voisinage des dislocations, les bulles de gaz grossissent via un mécanisme de pipe diffusion accélérant la diffusion des lacunes et des atomes de gaz [22–24]. La distribution en taille des bulles/cavités passe alors d'une forme monomodale à une forme bimodale. Ainsi, la taille moyenne augmente jusqu'à 7 - 8 nm, mais leur densité varie très peu au cours de l'irradiation (10^{23} - 10^{24} bulles. m^{-3}).

Pour des forts taux de combustion (> 70 GWj/tU) et des températures élevées, c'est-à-dire au cœur des pastilles, de nombreuses bulles deviennent observables au microscope électronique à balayage (MEB) et même au microscope optique [25]. Récemment, une subdivision des grains initiaux (en zone centrale et pour un fort taux de combustion) a été mise en évidence par EBSD, et des bulles de forme complexe inter sous-domaines ont été observées [26].

Des lignes de dislocation sont également formées au cours de l'irradiation en réacteur du combustible. Pour de faibles taux de combustion (< 45 GWj/tU), des lignes de dislocation accompagnées de petits précipités et de bulles sont observées, à une densité de $2,2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [21, 27]. A plus haut taux de combustion, un réseau de dislocations enchevêtrées est observé. Par ailleurs, les dislocations semblent être toujours ancrées par les précipités. Les observations MET du combustible à différents taux de combustion montrent que la densité des boucles de dislocation évolue

progressivement avec l'irradiation [27, 28]. La présence des dislocations induit une contrainte hétérogène dans la matrice UO_2 [21].

A des taux de combustion supérieurs à 40 GWj/tU, une zone restructurée, appelée high-burnup structure (HBS), apparaît en périphérie des pastilles, se caractérisant par une diminution significative de la taille des grains ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) et une augmentation de la porosité (de l'ordre de 10 % du volume de matière) [21, 29]. Des bulles d'environ $0,6 \mu\text{m}$ de diamètre sont ainsi observées. Cette restructuration en périphérie apparaît sous l'effet conjoint de la faible température et de la forte concentration en produits de fission. En effet, dans cette zone périphérique, les neutrons épithermiques, qui sont émis par la réaction de fission et partiellement ralentis par le fluide modérateur, subissent une importante capture par les atomes de ^{238}U . Cette capture conduit à la production de ^{239}Np puis de ^{239}Pu [30]. Cette augmentation de la concentration en isotopes fissiles entraîne une augmentation locale du taux de combustion à la périphérie de la pastille, représentant 8 % de son volume total.

Le paramètre de maille d' UO_2 évolue au cours de l'irradiation, selon la position radiale dans la pastille et selon le rapport O/M (niveau d'oxydation). La Figure 1-6 présente l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de combustion pour des zones entre le milieu et la périphérie des pastilles ($T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$) [31]. Le paramètre de maille du combustible vierge est donné à $5,470 \text{ \AA}$. En réacteur, il y a compétition entre le gonflement du réseau induit par les défauts d'irradiation et la contraction de ce dernier par incorporation des produits de fission dans le réseau (le diamètre de ces atomes est plus petit que celui des atomes U). Dès le début de son irradiation en réacteur, le paramètre de maille augmente jusqu'à un taux de combustion $\sim 70 \text{ GWj/tU}$, correspondant à la formation de la structure HBS. A partir de la formation de la structure HBS, le paramètre de maille diminue indiquant une recombinaison/restructuration des défauts.

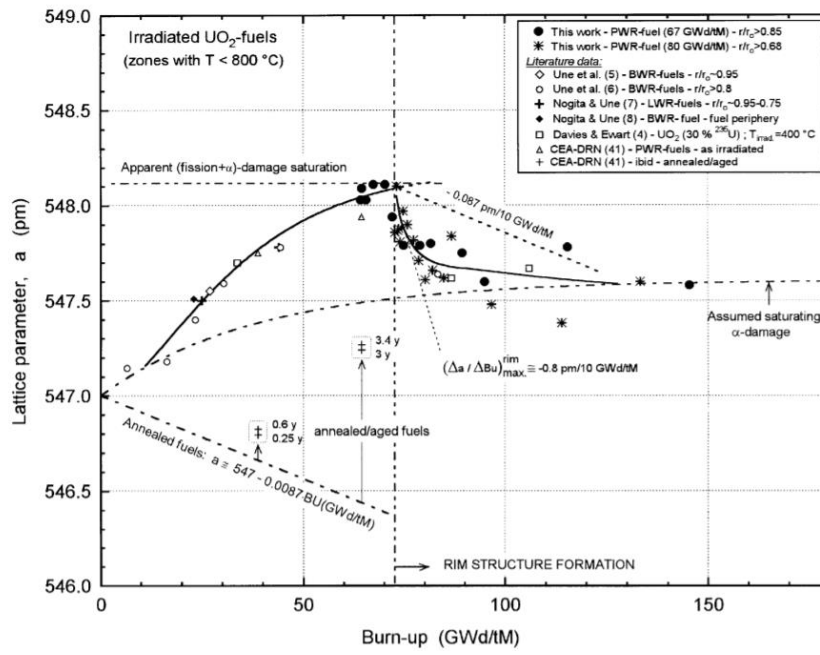


Figure 1-6 : Evolution du paramètre de maille en fonction du taux de combustion [31].

2. Interaction particule – matière

Dans le paragraphe précédent, nous avons brièvement décrit l'évolution du combustible UO_2 lors de son irradiation en réacteur. Ce paragraphe s'attache à décrire l'interaction des différentes particules avec la matrice combustible, les différents processus de pertes d'énergie des fragments de fission (d'une énergie comprise entre 65 et 90 MeV) et les défauts cristallins induits par ces interactions.

2.1. Sources de l'irradiation

Afin de décrire les processus physiques se produisant dans le combustible nucléaire, toutes les sources d'irradiations et leurs conséquences doivent être prises en compte.

2.1.1. Les particules neutres et les rayonnements : neutrons, gamma et neutrinos

Les neutrons peuvent être différenciés en fonction de leur énergie :

- Les neutrons thermiques d'énergie inférieure à 1 eV,
- Les neutrons épithermiques qui ont une énergie comprise entre 1 eV et 10 keV,
- Les neutrons rapides d'énergie supérieure à 10 keV.

En réacteur, la perte d'énergie des neutrons dans le modérateur est la condition indispensable pour une réaction de fission en chaîne contrôlée. Le reste des neutrons (rapides et épithermiques) induisent des dommages dans le combustible et dans les matériaux de structure du réacteur.

Au cours de son parcours dans la matière, un neutron peut entrer en collision avec un atome du solide et lui transmettre de l'énergie. L'énergie maximale transférable est donnée par l'équation suivante :

$$E_{\max} = \frac{4 \times m \times M_1}{(m + M_1)^2} \times E_n \quad (1.2)$$

Avec E_n l'énergie du neutron, m sa masse et M_1 la masse de l'atome.

Par conséquent, en considérant l'énergie seuil de déplacement de l'atome d'oxygène (i.e. 20 eV pour O et 40 eV pour U [32, 33]), l'énergie minimale d'un neutron nécessaire pour provoquer le déplacement d'un atome d'oxygène est de 100 eV. Par conséquent, les neutrons thermiques ne provoquent pas de déplacements atomiques dans le dioxyde d'uranium. En dehors de la réaction de fission, ces derniers entraînent uniquement des collisions élastiques sans déplacement d'atomes et des captures élastiques ou inélastiques avec les noyaux des atomes de la cible [34].

Les désintégrations bêta des produits de fission (*cf* paragraphe 2.1.2.1) entraînent la production de neutrinos, d'antineutrinos, de photons et de rayonnements X et γ . Bien que l'émission de photons, de rayonnements X et γ produise des échauffements et des ionisations, les conséquences sur le combustible sont négligeables par rapport aux autres sources d'endommagement. Par conséquent, les photons et neutrinos, présentant des effets négligeables sur la matrice UO_2 , ne sont pas discutés dans ce chapitre.

2.1.2. Les particules chargées

2.1.2.1. Les produits de fission : désintégrations β

La collision d'un neutron thermique avec un atome d'uranium génère deux fragments de fission. Les FF se désintègrent majoritairement par émission d'une particule β jusqu'à former des radionucléides stables. Ces particules β ont des énergies comprises entre 2,6 keV et 10,4 MeV [34]. Elles entraînent des ionisations et des excitations électroniques le long de leur parcours mais aussi quelques déplacements d'atomes si leur énergie est suffisante. Leur contribution à l'endommagement du combustible reste toutefois très faible.

2.1.2.2. Les désintégrations α

Les actinides du combustible (^{235}U et ^{238}U) et les actinides formés par capture neutronique (Np, Pu, Am, Cm) se désintègrent en émettant un noyau d'hélium, d'énergie cinétique comprise entre 4 et 9 MeV, et un atome de recul lourd, d'énergie cinétique environ égale à 100 keV. La particule α se ralentit essentiellement par interaction électronique. A la fin du parcours de la particule α (entre 10 et 20 μm), des défauts ponctuels majoritairement isolés sont créés. Les études ont montré que pour certaines conditions d'implantation d'He (température d'irradiation ou de recuit, concentration en hélium), ce dernier pouvait précipiter sous forme de bulles ou de plaquettes [35]. De plus, quelques boucles de dislocation ont été également observées. Le noyau de recul est en revanche responsable de la formation de cascades de collisions denses qui endommagent considérablement le solide irradié. L'énergie des noyaux de recul étant très faible (de l'ordre de la centaine de keV), les dégâts sont créés sur une faible distance (~ 20 nm).

Les effets de la désintégration α sur la matrice UO_2 ont été étudiés ces dernières années soit par des irradiations externes avec des ions d'hélium [36–38], soit par dopage de l' UO_2 avec des émetteurs α [39, 40]. L'effet des atomes de recul, ayant une énergie d'environ 100 keV, a été étudié par irradiation aux ions lourds [41].

L'étude des dommages induits par la désintégration α est déterminante pour déterminer l'évolution au long terme du combustible utilisé pendant le stockage mais représente une faible part des dommages générés par l'irradiation en réacteur. Cette partie ne fait pas l'objet de mon travail de thèse.

2.1.2.3. Les fragments de fission (FF)

Les fragments de fission (FF) sont divisés en deux groupes : les légers, comme Mo ou Kr, d'environ 90 MeV et les lourds, comme I ou Ba, d'environ 65 MeV.

Les FF peuvent, à leur création, localement chauffer le matériau et induire la formation de traces sur leur passage à cause de leur taux d'excitation électronique élevé, se situant autour de 20 keV.nm^{-1} . En plus de causer un échauffement local, ce dépôt d'énergie peut générer la formation de défauts supplémentaires et/ou une réorganisation des défauts existants. Dans le cas le plus extrême, le passage d'un ion haute énergie pourrait détruire les bulles de gaz de fission préexistantes [42].

En fin de parcours, les FF sont responsables de la formation de cascades de collisions atomiques denses qui induisent de nombreux défauts étendus.

A l'origine de la majorité de l'endommagement induit en réacteur, les FF et leurs effets sur la microstructure de la matrice combustible sont au cœur de la problématique liée à l'endommagement du combustible sous irradiation. Afin de mieux comprendre le comportement du combustible en réacteur, des études à effets séparés sont réalisées par irradiation avec des ions. La création de dommages par les FF est simulée en faisant varier différents paramètres tels que le type d'ion et son énergie.

2.2. Interaction particule-matière

2.2.1. Pertes d'énergie

Les FF interagissent avec les noyaux et les électrons du milieu environnant qu'ils traversent, en cédant peu à peu leur énergie à la matrice jusqu'à leur arrêt, ce qui peut provoquer son endommagement. Deux types d'interaction peuvent se produire selon la vitesse de la particule, c'est-à-dire selon son énergie cinétique.

La perte d'énergie totale de la particule est la somme du pouvoir d'arrêt électronique (S_e) et du pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n).

$$S = S_e + S_n = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}} \quad (1.3)$$

Elle dépend de la nature des FF, de leur énergie (vitesse) et du matériau traversé. Le pouvoir d'arrêt des ions s'exprime généralement en keV.nm^{-1} . Son évolution peut être simulée par des codes de calculs tel que le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions

in Matter, voir Chapitre 2) [43]. Basé sur les méthodes de calcul Monte Carlo, ce logiciel permet une estimation des interactions entre les ions et la matière. Il permet, entre autres, de simuler le parcours d'un ion dans la matière et d'obtenir la distribution des ions en profondeur et les déplacements atomiques induits par le passage de ces ions.

2.2.1.1. Régime électronique

Au début de leur parcours dans la matière, l'énergie cinétique des FF est comprise entre 65 et 90 MeV, ce qui correspond à des pouvoirs d'arrêt électronique compris entre 18 et 22 keV.nm⁻¹ calculés dans le dioxyde d'uranium. Le ralentissement des ions de grande vitesse est dominé par les interactions avec les électrons des atomes de la matrice. Ces collisions inélastiques mènent à des états excités de l'atome, à des éjections d'électrons ou à des échanges d'électrons entre le projectile et les atomes de la cible. L'intensité de la perte d'énergie électronique dépend essentiellement de la vitesse de l'ion incident par rapport à la vitesse orbitale des électrons du cortège électronique des atomes de la cible.

Trois domaines sont généralement pris en considération, définis par rapport à la vitesse quadratique moyenne de l'ensemble des électrons du projectile $Z_1^{2/3}v_B$, où Z_1 est le numéro atomique du projectile et v_B la vitesse de Bohr ($v_B = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \approx 2,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ avec q_e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et \hbar la constante de Planck réduite).

- Régime de grande vitesse où $v_{\text{ion}} \gg v_B Z_1^{2/3}$

Un ion incident de très grande vitesse est totalement épluché de ses électrons et peut être assimilé à son noyau. La perte d'énergie s'exprime par la formule de Bethe :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}} = NZ_2 \times \frac{4\pi}{m_e v_{\text{ion}}^2} \times \left(\frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \times \ln\left(\frac{2m_e v_{\text{ion}}^2}{I}\right) \quad (1.4)$$

avec m_e masse de l'électron, NZ_2 la densité électronique de la cible (avec Z_2 le numéro atomique de la cible) et I le potentiel moyen d'ionisation de l'atome cible.

- Régime de vitesse intermédiaire où $v_{\text{ion}} \approx v_B Z_1^{2/3}$

Un ion de vitesse moyenne n'est pas dénudé de tous ses électrons. Il y a concurrence entre les processus d'ionisation et de capture électronique. Le pouvoir d'arrêt électronique est inférieur à celui prévu par la formule de Bethe [44]. Celui-ci passe par une valeur maximale appelée pic de Bragg. Expérimentalement, la valeur du pic de Bragg est proche de l'expression $v_B Z_1^{2/3}$. Des expressions analytiques approchées

fondées sur les formulations de Bethe et de Lindhard permettent d'estimer le pouvoir d'arrêt dans ce domaine.

- Régime de faible vitesse lorsque $v_{\text{ion}} \ll v_B Z_1^{\frac{2}{3}}$ (régime mixte de pertes d'énergie)

Un ion de faible vitesse possède la plus grande partie de son cortège électronique lors de son ralentissement dans la matière. Seuls les électrons faiblement liés à l'atome cible participent à la perte d'énergie du projectile. Dans ce domaine de vitesse, Lindhard *et al.* ont montré que le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse du projectile [45] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}} = 8\pi e^2 a_0 N_A Z_1^{\frac{1}{6}} \times \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{3}{2}}} \times \frac{v_{\text{ion}}}{v_B} \quad (1.5)$$

avec e charge de l'électron, $a_0 = \frac{h}{mc^2} \approx 5 \times 10^{-11}$ m (avec a_0 le rayon de Bohr, h la constante de Planck, m la masse et c la vitesse de la lumière), N_A le nombre d'Avogadro et Z_2 le numéro atomique des atomes de la cible.

2.2.1.2. Régime balistique (ou nucléaire)

En fin de parcours, les FF ont donc perdu la majeure partie de leur énergie. Ils interagissent alors avec les noyaux des atomes de la matrice, induisant des collisions élastiques qui entraînent souvent l'éjection d'un atome de son site initial et la création d'une paire de Frenkel. Ce processus est responsable de la majorité des dommages créés par l'irradiation dans UO_2 .

Les transferts d'énergie sont décrits par des lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement totale du système {projectile ; atome cible} [14]. La Figure 1-17 schématise cette collision élastique. Une particule chargée de masse M_1 , d'énergie E_{C1} et de vitesse v_1 entre en collision avec un atome de masse M_2 et d'énergie nulle E_{C2} . L'atome M_1 est diffusé avec une énergie $E'_{C1} < E_{C1}$ et une vitesse v'_1 . L'atome M_2 est déplacé avec une vitesse v'_2 et une énergie E'_{C2} . L'énergie cinétique totale du système se conserve lors de la collision donc $E'_{C1} + E'_{C2} = E_{C1}$.

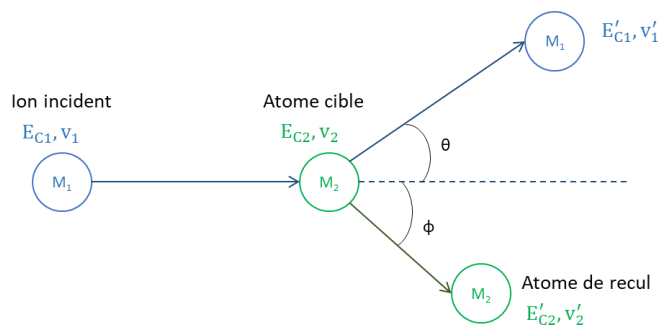


Figure 1-7 : Représentation schématique d'une collision élastique.

Dans le cas d'une collision non frontale avec un paramètre d'impact non nul, la résolution du problème dans le référentiel du centre de masse permet la détermination de l'énergie transférée à l'atome cible E'_{C2} .

$$E'_{C2} = E_{C1} \times \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \times \cos^2\phi \quad (1.6)$$

2.2.2. *Processus principaux d'endommagement*

2.2.2.1. Endommagement électronique

Le dépôt d'énergie par collisions inélastiques est localisé le long de la trajectoire des ions, engendrant des ionisations et des excitations électroniques. Le passage d'ions très énergétiques peut également générer la formation de traces qui sont des zones cylindriques très endommagées. Dans le combustible usé, les traces n'ont jamais été observées. Le seuil de formation de ces dernières a été estimé entre 22 et 29 keV.nm⁻¹ d'après des observations expérimentales [42, 46]. Cependant, à notre connaissance, aucune irradiation aux ions n'a été menée pour des pouvoirs d'arrêt électronique compris entre 15 et 29 keV.nm⁻¹.

Différents principes ont été proposés pour expliquer ce phénomène et sont toujours en cours de discussion. Les deux plus courants sont le modèle de l'explosion coulombienne et le modèle de la pointe thermique :

- Selon le modèle de la répulsion coulombienne [47], l'interaction électronique entraîne une ionisation des atomes se situant sur le passage de l'ion énergétique. Cette concentration locale d'atomes positivement chargés mène à de fortes répulsions coulombiennes. Les atomes sont alors déplacés en position interstitielle. Les traces résultantes ont une densité atomique plus faible que le reste de la matrice en raison des atomes éjectés de leur site.
- Le modèle de la pointe thermique considère que l'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux atomes de la cible sous forme d'énergie thermique [48]. Le transfert d'énergie s'effectue d'abord vers les électrons de l'atome cible, entraînant un échauffement de ce sous-réseau. Par suite du couplage électron – phonon, un transfert d'énergie du sous-réseau électronique au réseau atomique est mis en œuvre. Si la température maximale atteinte au centre du cylindre dépasse localement la température de fusion du dioxyde d'uranium ($T_{fus} = (2847 \pm 20) \text{ °C}$ [2]), une trace latente est formée. Le rayon de ces traces dépend du volume affecté par le passage de l'ion.

Le modèle de la pointe thermique a été développé pour estimer l'élévation de température induite par les ionisations générées lors de l'irradiation aux ions de haute

et moyenne énergie. En considérant un dépôt d'énergie cylindrique autour du passage de l'ion incident, les deux équations différentielles suivantes décrivent la diffusion de l'énergie cinétique de l'ion incident vers les sous réseaux électronique et atomique en fonction du temps :

$$C_e(T_e) \frac{\delta T_e}{\delta t} = \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left[r K_e(T_e) \frac{\delta T_e}{\delta r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad (1.7)$$

$$C_a(T_a) \frac{\delta T_a}{\delta t} = \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left[r K_a(T_a) \frac{\delta T_a}{\delta r} \right] + g(T_e - T_a) + B(r, t) \quad (1.8)$$

Avec T_e , T_a , C_e , C_a , K_e , K_a les températures, chaleurs spécifiques et conductivités thermiques pour respectivement les sous réseaux électronique (indice e) et atomique (indice a). $A(r, t)$ est l'énergie de l'ion incident transmise par unité de temps au sous réseau électronique pour un rayon r et un temps t donnés. Comme les électrons de la bande de conduction se comportent comme les électrons d'un métal, C_e et K_e sont considérés constants. Le facteur g de couplage électron – phonon, est lié au parcours libre des électrons dans la matière et fixé à 4,5 nm dans le cas de l'UO₂ [46].

Une simulation a été effectuée selon le modèle de la pointe thermique pour une irradiation avec des ions uranium de 2713 MeV (correspondant à un $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} = 60$ keV.nm⁻¹ en surface) dans le dioxyde d'uranium [46]. La Figure 1-8 montre l'évolution de la température dans le sillage créé par le passage de l'ion U en fonction du temps et de la distance radiale autour de la trajectoire de l'ion. Une augmentation brutale de la température est observée entre 10⁻¹⁵ et 10⁻¹³ seconde après le passage de l'ion. Sur un rayon de 4 nm autour du passage de l'ion, la température dépasse la température de fusion de l'UO₂ ($T_{fus} = 2847 \pm 20$ °C [4]). Une diminution de la température est ensuite observée jusqu'à 10⁻¹¹ s, liée à la conduction thermique dans l'échantillon [46].

Le diamètre des traces observées expérimentalement et le diamètre de la zone en fusion calculé par le modèle sont en bon accord et démontrent que les traces latentes sont induites par une fusion localisée et brutale du combustible autour du passage de l'ion [34]. Les observations expérimentales seront détaillées au paragraphe 3.2.4.

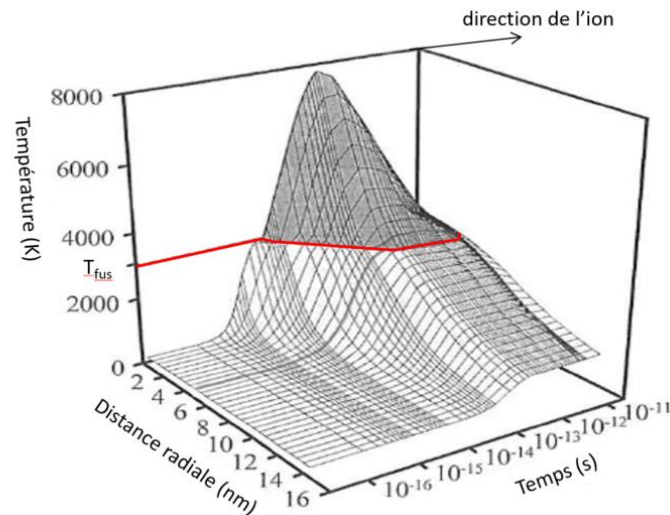


Figure 1-8 : Évolution calculée de la température du dioxyde d'uranium dans le sillage d'un ion U de 2713 MeV en fonction du temps [46], selon le modèle de la pointe thermique.

2.2.2.2. Endommagement balistique

Lorsque les pertes d'énergie nucléaire sont élevées, les atomes de la matrice sont mis en mouvement et ils peuvent être éjectés de leur site cristallographique initial. L'énergie nécessaire pour déplacer un atome de son site cristallographique de manière permanente est appelée énergie seuil de déplacement (notée E_d). Celles-ci ont pu être déterminées dans le dioxyde d'uranium lors d'irradiation aux électrons par Soullard, par potentiels ioniques par Meis et par calcul de dynamique moléculaire [49, 50]. Elles sont de l'ordre de 40 eV pour l'atome d'uranium et de 20 eV pour l'atome d'oxygène.

Les atomes ainsi déplacés créent des défauts ponctuels. Ils peuvent se placer dans les sites interstitiels ou, si l'énergie transférée est suffisante, engendrer à leur tour un nouveau déplacement d'atomes. Le premier atome éjecté est nommé PKA pour « Primary Knock-on Atom ». Ces différentes collisions successives sont appelées « cascade de déplacements atomiques », comme illustré sur la Figure 1-9.

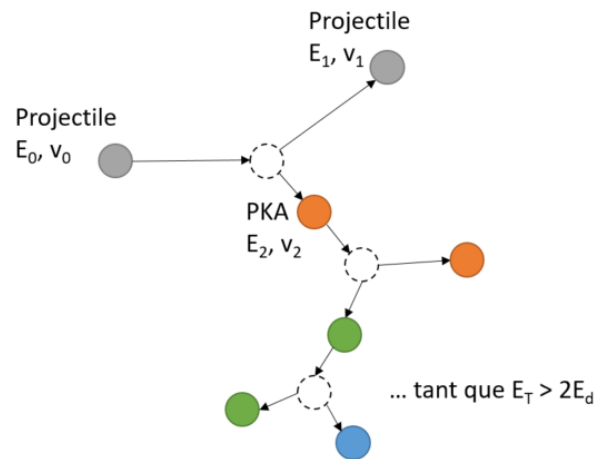


Figure 1-9 : Phénomène de cascade de déplacements engendré par un PKA.

Kinchin *et al.* estiment le nombre d'atomes déplacés, noté n_d , lors du bombardement de l'ion incident en fonction de l'énergie de celui-ci selon la formule suivante [51] :

$$n_d = \frac{E_0}{2E_d} \quad (1.9)$$

avec E_0 l'énergie cinétique de l'ion incident.

Il donne un seuil à $2E_d$ pour générer une cascade de déplacements [51].

Trois cas y sont décrits :

- *L'énergie de l'atome incident est supérieure à $2E_d$* : l'atome est éjecté de son site cristallin avec une énergie suffisante pour déplacer un autre atome et ainsi engendrer une cascade de déplacements. Le nombre d'atomes déplacés est donc égal à $\frac{E_0}{2E_d}$.
- *L'énergie de l'ion incident est comprise entre E_d et $2E_d$* : l'atome est éjecté mais l'énergie dont il dispose n'est pas suffisante pour engendrer un nouveau déplacement. L'atome s'insère dans un site interstitiel et crée alors une paire de Frenkel qui est stable si l'interstitiel est suffisamment loin de sa lacune (recombinaison athermique). La stabilité de la paire de Frenkel dépend de l'agitation thermique mais également de l'irradiation. Un seul atome est donc déplacé dans cette gamme d'énergie.
- *L'énergie de l'ion incident est inférieure à l'énergie de déplacement* : l'atome cible reste dans son site cristallographique initial, seul son amplitude de vibration augmente. Il y a alors agitation thermique qui se traduit par un échauffement local. Aucun atome n'est déplacé.

En réalité, pour les énergies légèrement supérieures à $2E_d$, l'énergie transmise à l'atome cible est trop basse pour que le choc suivant soit efficace à déplacer un autre atome. Il n'y aura donc plus qu'un atome déplacé. C'est la raison pour laquelle Norgett *et al.* proposent de pondérer l'équation précédente d'un facteur 0,8 [32].

Cependant, le nombre de déplacements calculés par cette méthode ne reflète pas le nombre de défauts survivants après quelques picosecondes. En effet, de nombreuses recombinaisons se produisent entre lacunes et interstitiels au sein des cascades de déplacements. Soullard *et al.* ont montré que l'efficacité de recombinaison est de 70% [33]. La dynamique moléculaire classique (DMC) simule à l'échelle atomique des événements d'irradiation sur des temps inférieurs à la nanoseconde et décrit les interactions entre les atomes par des potentiels empiriques ou semi-empiriques. La DMC a permis de revisiter les modèles de Kinchin et Pease et ceux de Norgett, Robinson et Torrens en prenant en compte les recombinaisons. Elle sera développée au paragraphe 3.2.

2.3. Description des défauts cristallins

2.3.1. Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels peuvent être décrits comme un écart à la périodicité d'une structure cristalline. Les défauts ponctuels, représentés à la Figure 1-10, correspondent à un nœud unique du réseau, c'est-à-dire à un seul atome entouré d'une maille parfaite. La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte élastique dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

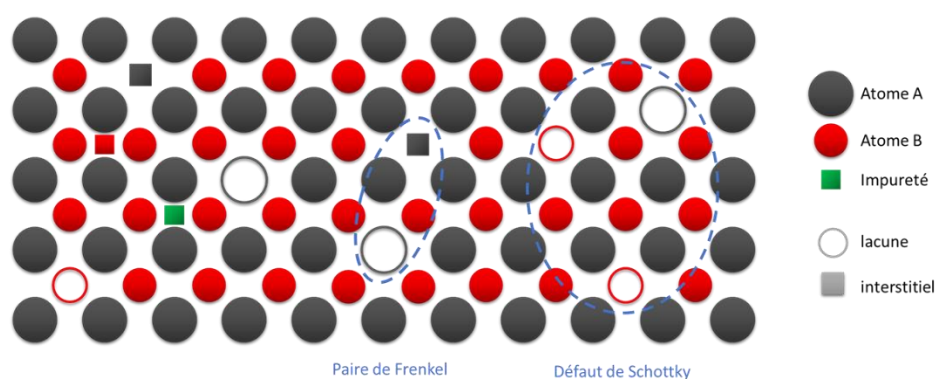


Figure 1-10 : Schéma des défauts ponctuels présents dans un réseau cristallin parfait.

On distingue les défauts ponctuels extrinsèques et intrinsèques au réseau. Les défauts du réseau cristallin sont appelés défauts intrinsèques. Typiquement, les lacunes sont des sites vacants du réseau, qui sont normalement occupés dans une maille parfaite. Les auto-interstitiels correspondent à une insertion d'atomes du réseau entre les

positions normales du réseau cristallin. Les défauts ponctuels qualifiés d'extrinsèques correspondent à un apport d'atomes extérieurs au cristal entre les atomes du réseau (solution solide interstitielle) ou à la place d'un atome du réseau (solution solide de substitution). Ils peuvent localement modifier la stœchiométrie du dioxyde d'uranium. Dans les cristaux ioniques, comme le dioxyde d'uranium, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau. Des défauts ponctuels de charge relative opposée vont alors s'associer. Il en existe deux types :

- les paires de Frenkel qui sont constituées d'une lacune et d'un interstitiel du même élément chimique (on parle de paires de Frenkel anionique ou cationique),
- les défauts de Schottky qui comportent deux lacunes d'oxygène et une lacune d'uranium. Les défauts anti-Schottky, complémentaires des défauts de Schottky, sont constitués de deux interstitiels d'oxygène et d'un interstitiel d'uranium.

Les défauts majoritairement présents dans UO_2 sous irradiation sont les défauts anioniques de Frenkel, c'est-à-dire les lacunes et les interstitiels d' O^{2-} [9].

Au cours de l'irradiation, les défauts ponctuels peuvent éventuellement diffuser et s'agglomérer pour former des amas de défauts ou pour enrichir les amas existants engendrant la formation de défauts étendus.

2.3.2. Défauts étendus

Contrairement aux défauts ponctuels, les défauts étendus concernent plusieurs nœuds de la maille cristalline. Certains proviennent d'une agrégation de défauts ponctuels de même nature (soit agrégation de lacunes, soit agrégation d'interstitiels).

Selon leurs dimensions dans le réseau cristallin, plusieurs familles de défauts étendus sont à distinguer :

- les défauts linéaires qui correspondent à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline sont appelés boucles et lignes de dislocations, ils ne concernent que les nœuds situés sur une courbe et ne perturbent que quelques nœuds voisins,
- les défauts surfaciques souvent assimilés aux joints de grains, ou à des fautes d'empilement et des mâcles,
- les défauts tridimensionnels qui peuvent être des porosités (cavités obtenues par condensation de lacunes ou bulles contenant du gaz) ou des impuretés sous forme de précipités.

Pour faciliter la compréhension des chapitres suivants, nous développerons d'avantage la description des dislocations. Une dislocation est complètement caractérisée par la direction de sa ligne de discontinuité, notée ξ , et par un vecteur, appelé vecteur de

Burgers noté \vec{b} . La norme de ce vecteur représente l'amplitude de la déformation induite par la dislocation. Le vecteur de Burgers est défini comme le défaut de fermeture d'un circuit (circuit de Burgers) reliant les atomes voisins et encerclant la ligne de dislocation. Trois types de dislocation peuvent être observées :

- Les dislocations de type coin, peuvent être vues comme l'insertion (ou de la suppression) d'un demi-plan cristallin dans le cristal parfait. Le vecteur de Burgers correspondant est perpendiculaire à la ligne de dislocation (Figure 1-11(a)),
- Les dislocations de type vis, dont le vecteur de Burgers correspondant est parallèle à la ligne de dislocation (Figure 1-11(b)). Une dislocation vis peut être représentée comme une hélice : un point sur le « plan » atomique perpendiculaire à la ligne de dislocation monte d'un pas égal à $\|\vec{b}\|$ à chaque tour d'une trajectoire qui enroule la dislocation,
- Les dislocations de type mixte qui ont un caractère intermédiaire entre les dislocations coin et les dislocations vis. L'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation est quelconque.

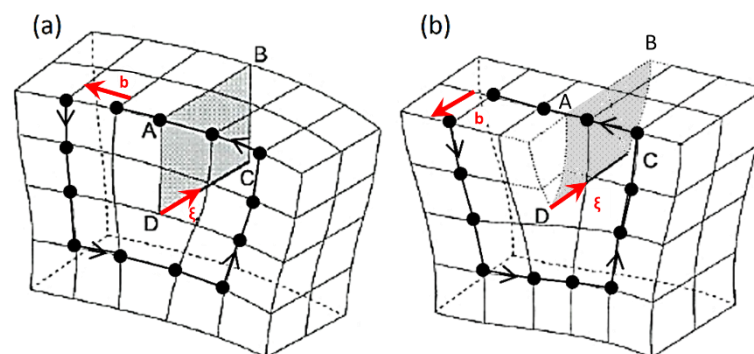


Figure 1-11 : Représentation de dislocation de type (a) coin et (b) vis [52].

Une dislocation, étant une singularité élastique, ne peut se terminer n'importe où dans le cristal parfait, soit elle émerge en surface ou sur une interface (on parle de ligne), soit elle se referme sur elle-même et forme une boucle. Dans les matériaux sous irradiation, des boucles prismatiques sont couramment observées. On appelle boucles prismatiques des boucles dont le vecteur de Burgers n'est pas contenu dans le plan de la boucle. Si ce dernier est parfaitement perpendiculaire au plan de la boucle alors cette dernière est purement coin [53]. Les boucles prismatiques peuvent être de nature interstitielle (Figure 1-12(a)) ou lacunaire (Figure 1-12(b)). Elles résultent de la condensation d'interstitiels ou de lacunes. Elles grossissent et/ou se rétractent par absorption d'interstitiels ou de lacunes.

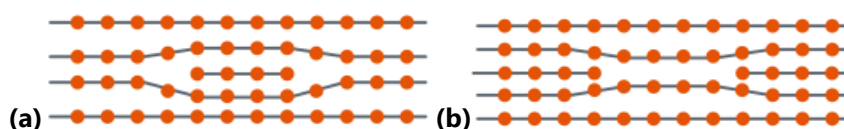


Figure 1-12 : Boucles prismatiques pures de nature (a) interstitielle et (b) lacunaire [54].

Les boucles de dislocation sont facilement observables par microscopie électronique en transmission (MET) dès que leur taille dépasse 1 ou 2 nm. De nature interstitielle dans UO_2 , les boucles de dislocation peuvent atteindre des tailles de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres dans l' UO_2 irradié aux ions ou aux neutrons [55–57]. A titre illustratif, la Figure 1-13 présente un cliché MET d'un échantillon d' UO_2 irradié aux ions Xe 390 keV à $5 \times 10^{14} \text{Xe.cm}^{-2}$.

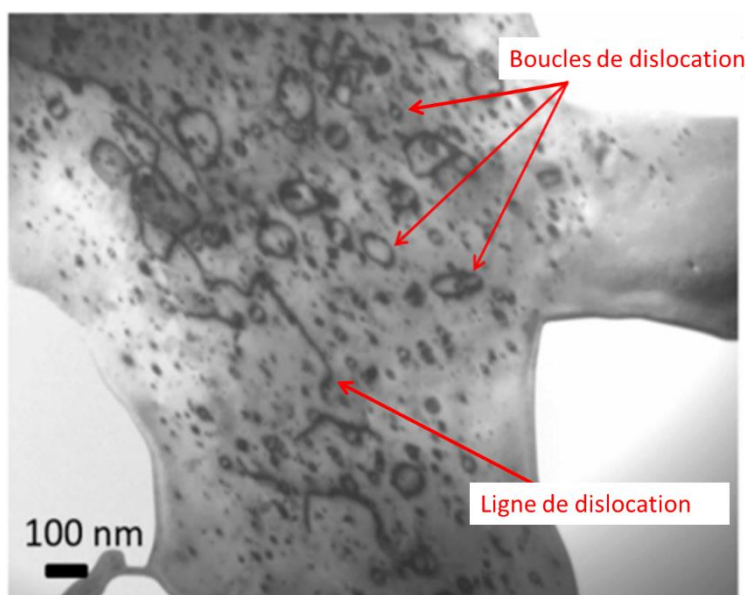


Figure 1-13 : Micrographie d'une lame MET mettant en évidence des dislocations observées après une irradiation aux ions Xe 390 keV à la fluence $5 \cdot 10^{14} \text{Xe.cm}^{-2}$ [58].

2.4. Conclusion

Les sources d'endommagement en réacteur sont nombreuses. Tandis que les particules électriquement neutres n'occasionnent que peu d'endommagement, les particules chargées sont à l'origine de la majorité des défauts dans le combustible. Ces dernières dissipent leur énergie par collisions inélastiques et élastiques le long de leur parcours dans la matière. La Figure 1-14 schématise les différents processus de pertes d'énergie des particules en fonction de l'énergie de ces dernières dans le dioxyde d'uranium. Plus la particule est énergétique, plus la perte d'énergie s'effectue de façon majoritaire par collisions avec les électrons des atomes de la cible. Moins la particule est énergétique, plus la perte d'énergie s'effectue de façon prépondérante par collisions avec les noyaux des atomes de la cible.

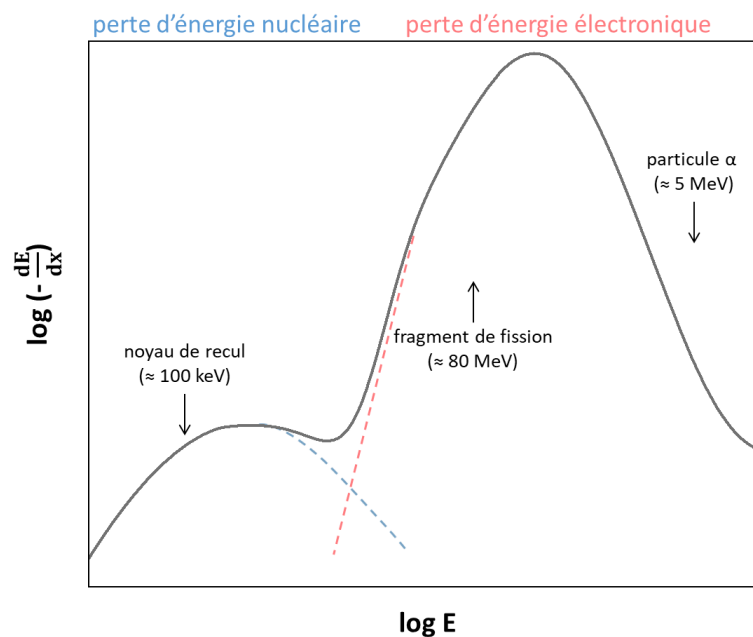


Figure 1-14 : Variation du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de la particule incidente.

Les fragments de fission sont les sources d'endommagement les plus importantes du combustible en réacteur. En début de parcours dans la matière (énergie comprise entre 65 et 90 MeV), ils perdent majoritairement leur énergie par interaction électronique. Lorsque la majorité de l'énergie est dissipée, ils interagissent de façon nucléaire avec la matrice avant de s'implanter. Des accélérateurs de particules sont couramment utilisés afin de simuler l'interaction des FF avec le dioxyde d'uranium, et de s'affranchir de toutes les autres interactions présentes en réacteur. Ils permettent notamment de choisir le régime de pertes d'énergie des ions implantés. L'étude des effets couplés entre pertes d'énergie électronique et nucléaire dans UO_2 est l'objet de ce travail de thèse.

3. Défauts engendrés par l'irradiation aux ions dans le dioxyde d'uranium

Depuis plusieurs années, les conséquences de l'interaction particule-matière dans le dioxyde d'uranium sont étudiées par des irradiations aux ions couplées à des caractérisations expérimentales fines (microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie d'annihilation des positons, spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisé...), et par modélisation dans une approche multi-échelle. Ce paragraphe résume de façon non exhaustive les données de la littérature. Dans un premier temps, les effets séparés des pertes d'énergie sont présentés d'une part, par l'endommagement nucléaire et, d'autre part, par l'endommagement électronique, en discutant des défauts induits. Il détaille également les évolutions macroscopiques. Dans un second temps, les premières études sur les effets couplés sont exposées.

3.1. Effets de l'irradiation aux ions

Comme nous l'avons présenté précédemment, les irradiations aux ions permettent de choisir le type d'interaction en faisant varier différents paramètres tels que le type d'ion et son énergie. Des défauts ponctuels, des bulles/cavités, des boucles et des lignes de dislocation sont formés lorsque les pertes d'énergie se font majoritairement par interaction avec les noyaux des atomes cibles. En revanche, lorsque les pertes d'énergie électronique sont favorisées, les interactions se font majoritairement avec les électrons des atomes cibles et une trace peut parfois être formée.

3.2. Défauts ponctuels

3.2.1. *Formation des défauts ponctuels et cascades de déplacements*

Les défauts ponctuels peuvent être formés par chauffage, irradiation ou écoulement. Lors de l'irradiation, comme nous l'avons vu dans la partie 2.2 à basse énergie, les interactions nucléaires sont prédominantes et si l'énergie transférée par l'ion incident est supérieure à E_d , l'atome est déplacé de son site cristallographique initial.

Sous irradiation aux ions, l'atome éjecté de son site cristallographique initial peut avoir une énergie suffisante pour générer de nouveaux déplacements atomiques par chocs successifs, appelés cascades de déplacements. Une multitude de défauts est alors créée dans le matériau. On quantifie communément le nombre d'atomes déplacés, exprimé en dpa (déplacement par atome), qui correspond au nombre de fois où un atome a été déplacé de son site cristallographique initial pendant un intervalle de temps donné.

La simulation d'une cascade de déplacements induite par un PKA uranium de 10 keV à 160 °C est présentée sur la Figure 1-15 [59]. Les collisions balistiques induisent des déplacements atomiques dès les premiers dixièmes de picosecondes (Figure 1-15 (b)). Des phénomènes de migration à grande échelle surviennent lors de cette première étape. L'énergie résiduelle se dissipe ensuite sous forme de chaleur dans une seconde phase dite phase fondue (Figure 1-15 (c)). La majorité des atomes retrouve ensuite un site cristallin dans une phase dite de recristallisation (Figure 1-15 (d)).

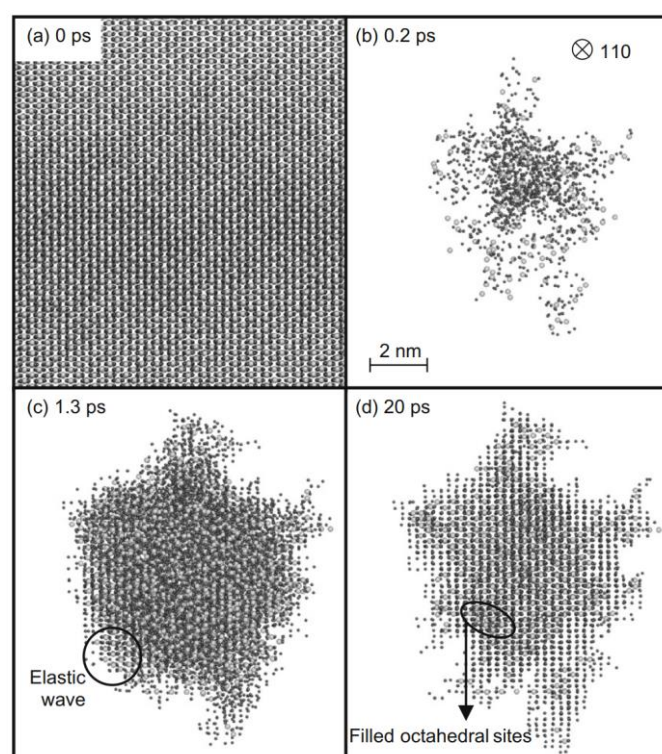


Figure 1-15 : Simulation par dynamique moléculaire classique (DMC) d'une cascade de déplacements dans UO₂ initiée par un PKA uranium de 10 keV à 160 °C : projection selon $\langle 110 \rangle$ en fonction du temps après passage du PKA - a) état initial, b) après 0,2 ps, c) après 1,3 ps, d) après 20 ps [59].

A l'issue de cette cascade de déplacements, un certain nombre de paires de Frenkel sont créées. Soullard *et al.* [49] montrent que parmi les 16 500 atomes d'uranium déplacés suite à l'interaction d'UO₂ avec un FF lourd d'une énergie de 70 MeV, 5 000 sont condensés sous forme de boucles et 11 500 atomes subissent une recombinaison lacune-interstitiel. La prise en compte des recombinaisons est donc essentielle puisqu'elles présentent une efficacité de plus de 70 %. Martin *et al.* [60] trouvent un taux de recombinaison supérieur à 85 % quelle que soit l'énergie initiale du PKA en bon accord avec Soullard *et al.* [49].

Les cascades de déplacements ne sont pas des phénomènes indépendants et séparés. Plusieurs cascades peuvent se superposer. La Figure 1-16(1) présente des amas de défauts formés après superposition de 36 cascades de U 10 keV à 160 °C. La Figure

1-16 (2) montre que des boucles de dislocation se forment à partir des interstitiels agrégés à la périphérie des cascades. Les amas de lacunes sont créés au centre des cascades. Des défauts ponctuels isolés sont également présents. Ils peuvent éventuellement diffuser et s'agglomérer à leur tour pour former d'autres amas ou enrichir les amas existants. Le nombre de défauts agrégés dépend du nombre de cascades superposées. Ainsi, après une seule cascade de 10 keV à 160 °C, seulement 30 % des défauts sont regroupés en amas contre 85 % pour 22 recouvrements [61].

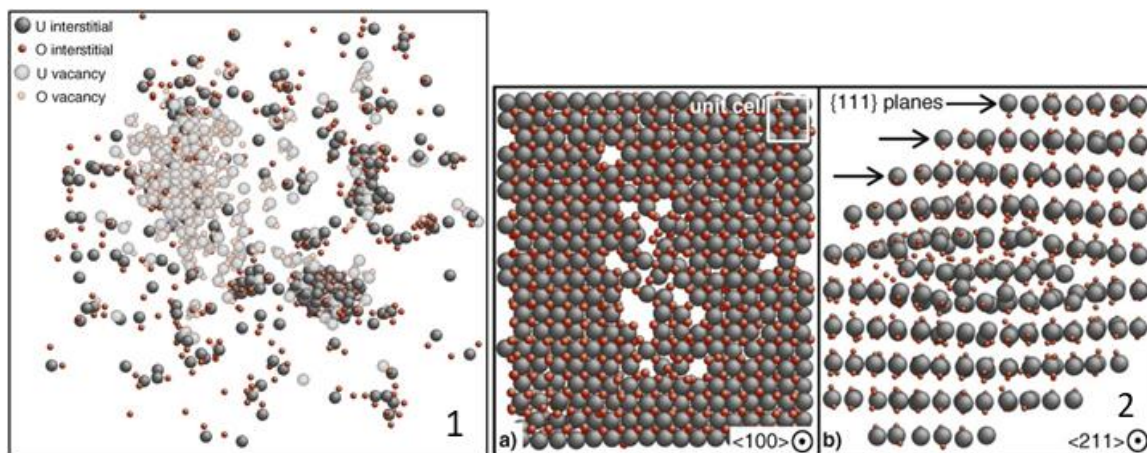


Figure 1-16 : (1) Amas de défauts de type lacunaires et interstitiels après 36 cascades de 10 keV à 160 °C dans UO_2 – (2) défauts étendus observés après plusieurs cascades (2(a)) amas de défauts lacunaires (2(b)) boucle de dislocation fautive selon le plan $\{111\}$ [62].

La formation et le recouvrement des cascades de déplacements sont à l'origine des défauts produits dans le combustible.

3.2.2. *Évolution des défauts ponctuels avec la température*

Les défauts ponctuels créés lors de l'irradiation peuvent évoluer sous l'effet de la température. Ils peuvent spontanément se recombinaison lorsqu'ils sont proches ou migrer sur de plus ou moins longues distances. Ce phénomène conduit à leur agglomération ou leur absorption par des puits de défauts tels que la surface du cristal, les porosités, les bulles de gaz de fission, les joints de grains ou les dislocations. En moyenne, seulement 10% des défauts initialement créés lors d'une cascade de déplacement sont présents après relaxation [14]. L'annihilation des paires de Frenkel est la plus simple recombinaison des défauts pouvant se produire dans le matériau. En effet, si l'interstitiel et la lacune sont assez proches, les vibrations du réseau entraînent la migration de l'interstitiel sur la lacune. Ces deux défauts disparaissent alors, même à basse température. Ce processus intervient si la distance séparant la lacune de l'interstitiel est inférieure à deux ou trois liaisons atomiques selon la paire de Frenkel considérée (respectivement la paire de Frenkel d'oxygène ou d'uranium) [63]. La recombinaison peut également avoir lieu sur de plus grandes distances en fonction de la température et de l'énergie de migration respective des défauts. L'élévation de

température au sein du matériau permet l'activation thermique de la diffusion. Elle engendre donc le recuit des différents types de défauts. La mobilité des interstitiels étant généralement très supérieure à la mobilité des lacunes, ce sont les interstitiels qui s'annihilent de façon préférentielle sur les lacunes.

La recombinaison des défauts simples dans UO_2 s'effectue en quatre étapes, correspondant aux énergies croissantes de seuil de migration des quatre types de défauts relatifs à la maille UO_2 , à savoir des interstitiels d'uranium (I_U), d'oxygène (I_O), des lacunes d'uranium (V_U), et d'oxygène (V_O). Lorsque la concentration des défauts augmente, la formation d'amas de défauts modifie les mécanismes de recombinaison qui sont directement liés à la stabilité en température de ces derniers. La guérison des défauts dans le dioxyde d'uranium a été largement étudiée en fonction de la température de recuit. Cependant, les données expérimentales de la littérature sur les énergies de migration sont assez contradictoires avec les résultats des calculs *ab initio*. Différentes températures seuil de recombinaison ont pu être estimées par le biais d'expériences en RBS/C, PAS et DRX :

- Les I_U sont mobiles à partir de -196 °C [64–66]. Il s'agirait plutôt de recombinaisons courte portée avec les lacunes.
- Entre 200 et 400 °C , les I_O se recombinent avec les lacunes d'oxygène [67–72].
- A partir de 600 °C , les V_U deviennent mobiles [64, 67–70].
- Entre 700 et 800 °C , les V_O deviennent mobiles [73].

3.2.3. Défauts étendus

3.2.3.1. Evolution des défauts étendus induits par irradiation aux ions dans UO_2

L'accumulation des cascades de déplacement génère la formation de petits amas d'interstitiels, assimilable à des petites boucles de dislocation [62, 74].

Expérimentalement, des petites boucles de dislocation de quelques nanomètres de diamètre apparaissent au MET de façon continue tout au long de l'irradiation et augmentent en nombre avec la fluence jusqu'à ce que leur densité se stabilise [58, 75]. Il est important de rappeler que les contrastes des boucles ne sont visibles au MET que pour des tailles supérieures à $1\text{-}2\text{ nm}$. Au cours de l'irradiation entre 25 et 1100 °C , les interstitiels libres et/ou formant les plus petites boucles participent au grossissement des boucles de dislocation les plus grandes. Ces dernières atteignent des diamètres de quelques dizaines de nanomètres [52, 56, 75, 76]. Les boucles grossissent donc soit par capture d'interstitiels isolés (croissance), soit par capture des interstitiels des boucles les plus petites (*murissement d'Ostwald* : redissolution des boucles puis absorption des interstitiels), soit par coalescence. Dans la majorité des cas, les boucles

induites par l'irradiation, et observées au MET, sont prismatiques pures et de nature interstitielle [55, 77]. Les vecteurs de Burgers sont toujours selon les directions $\langle 110 \rangle$. Les plans d'habitat qui les contiennent sont donc les plans $\{110\}$ perpendiculaires à leur vecteur de Burgers. Certaines boucles induites par irradiation aux ions sont prismatiques, avec des vecteurs de Burgers de type $\langle 110 \rangle$, mais localisées dans les plans $\{110\}$ ou $\{111\}$ qui ne sont pas perpendiculaires à ce vecteur de Burgers. Toutefois ce dernier n'est pas contenu dans le plan d'habitat [58]. Ces boucles sont peut-être un effet de l'implantation aux ions qui est unidirectionnelle. Les boucles étant de nature interstitielle, leur grossissement et leur évolution sont donc liés à la présence et à la mobilité de ces derniers.

Lorsque la densité et la taille des boucles sont suffisantes, ces dernières interagissent par recouvrement géométrique pour former des lignes de dislocation, qui évoluent ensuite rapidement vers un réseau de dislocations enchevêtrées (Figure 1-17). Ce changement s'accompagne donc d'une chute de la densité de boucles. Ensuite, la stabilisation de la densité et de la taille des boucles après la formation des lignes, ainsi que l'observation d'une nucléation continue des plus petites boucles de dislocation, mettent en exergue un état d'équilibre dynamique. Ce dernier est vraisemblablement basé sur la nucléation et la re-dissolution des boucles et par l'absorption des interstitiels par les lignes et/ou par leur recombinaison [58]. Les lignes de dislocation qui résultent de l'interaction de ces boucles sont très enchevêtrées et présentent des parties aussi bien coins, vis que mixtes avec des vecteurs de Burgers toujours selon les directions $\langle 110 \rangle$.

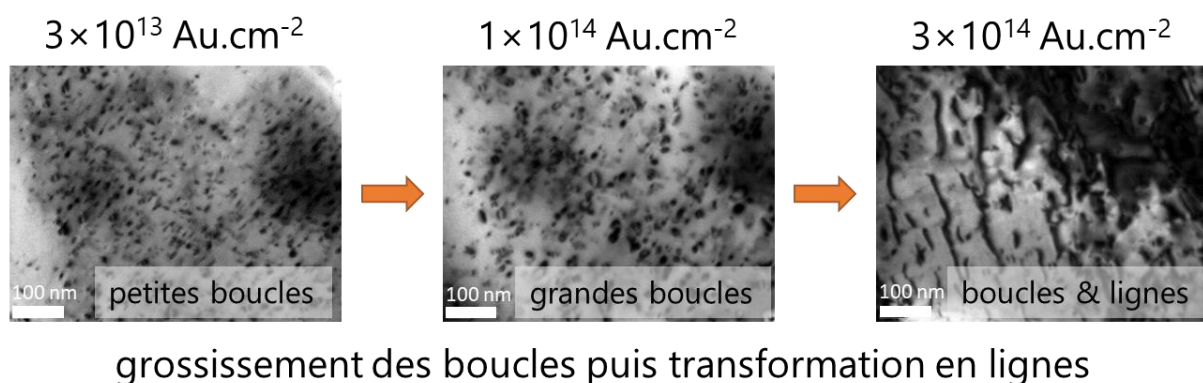


Figure 1-17 : Micrographies MET d'un échantillon UO_2 irradié avec des ions Au de 4 MeV à 1100 °C à différentes fluences caractéristiques du grossissement des boucles et de leur transformation en lignes de dislocation [78].

Le couplage entre observations expérimentales et simulations a montré que l'évolution des dislocations induites par l'irradiation avec des ions peut être décrite par un processus en plusieurs étapes [74] :

- Des défauts ponctuels sont générés au sein des cascades de déplacements,

- Certains s'agglomèrent pour former des amas de défauts, de quelques nanomètres de diamètre,
- A partir de ces amas, des boucles de Frank dites fautées (ou imparfaites) sont formées. Des simulations en dynamique moléculaire suggèrent également que des boucles fautées peuvent directement se former via un mécanisme de loop punching [79],
- A partir d'une certaine taille, ces boucles se défontent sur une dislocation partielle de Shockley pour devenir des boucles dites parfaites (ou non fautées), qui grossissent principalement par un mécanisme de murissement d'Ostwald,
- Les boucles parfaites grossissent jusqu'à se transformer en lignes, qui évoluent à leur tour vers un réseau de dislocations enchevêtrées.

3.2.3.2. Effets des paramètres d'irradiation sur les dislocations

La température d'irradiation et l'implantation d'atomes exogènes gazeux (Xe) ont un effet sur la cinétique d'évolution des défauts étendus. Le grossissement des boucles, et par conséquent leur transformation en lignes, dû à la mobilité des défauts ponctuels, est accéléré par l'augmentation de la température au cours de l'irradiation, jusqu'à ce que la compétition entre création et recuit des défauts ralentisse ce grossissement [76, 80]. A l'inverse de l'effet de la température, l'implantation d'atomes de xénon exogènes ralentit le grossissement des boucles et retarde donc leur transformation en lignes (Figure 1-18) [81]. Cela pourrait être dû à la présence d'atomes de xénon autour des dislocations qui ralentirait l'absorption des interstitiels par les boucles [82].

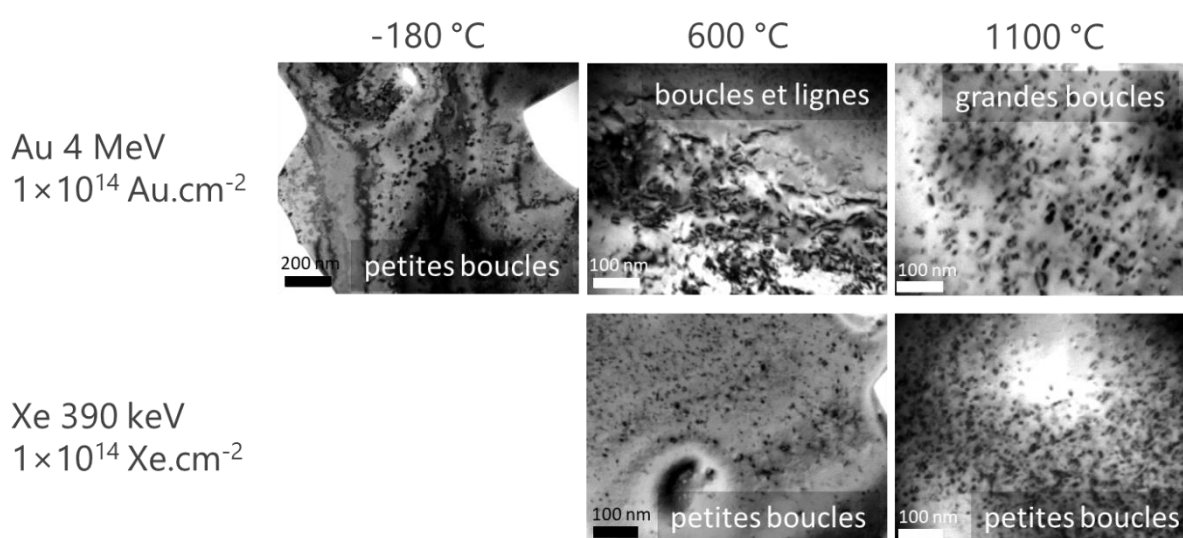


Figure 1-18 : Micrographies MET enregistrées sur des échantillons de dioxyde d'uranium irradié avec des ions Au de 4 MeV et des ions Xe à 390 keV à une fluence de 1×10^{14} ions.cm⁻² [78].

Suite à des expériences de recuit *in situ* au MET, il a été observé que les défauts étendus ne commencent à se recuire (diminution de la densité des boucles et des lignes et grossissement des boucles) que pour des températures de l'ordre de 1000 °C [83], mais ils ne disparaissent pas totalement même après 5h de recuit à 1800 °C [27]. Une taille et une densité d'équilibre semblent être atteinte pour chaque température.

3.2.3.3. Evolution des bulles / cavités induites par irradiations aux ions

Comme discuté au paragraphe 1.2.4, les gaz de fission, tels que le xénon ou le krypton, sont insolubles dans UO₂ et ont tendance à former des bulles [84]. Afin d'étudier la nucléation et l'évolution des bulles/cavités sous irradiation, de nombreuses expériences d'irradiations aux ions ont été menées sur l'UO₂.

Quelle que soit la température d'irradiation considérée (comprise entre -180 °C et 1100 °C), la densité de bulles/cavités augmente lors d'une irradiation avec des ions Xe de 390 keV jusqu'à une fluence de $\sim 4 \times 10^{13}$ ions.cm⁻² puis sature autour de $0,6 - 3 \times 10^{24}$ bulles.m⁻³. La taille moyenne reste constante pendant l'irradiation autour de 0,8 – 1,6 nm [78]. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus par He *et al.* au cours d'irradiations aux ions Kr de 150 keV à 600 °C pour des fluences comprises entre 1 et 5×10^{15} Kr.cm⁻² [85]. Les auteurs trouvent des bulles à une densité comprise entre $3,5$ et $4,5 \times 10^{24}$ bulles.m⁻³ et d'un diamètre de 1,6 nm. Ils rapportent une faible évolution de la taille et de la densité de ces dernières avec la fluence. Cependant, ils soulignent une augmentation de la taille des bulles/cavités qui passe de 1,1 nm lors d'une irradiation à 25 °C à 2,1 nm pour une température d'irradiation de 800°C. Il est probable que dans le cadre des travaux de He *et al.*, un effet de concentration en gaz et/ou en lacunes à cause de fluences plus élevées pourrait expliquer le grossissement des bulles/cavités avec la température d'irradiation qui n'a pas été franchement observé par Onofri *et al.* [78].

L'existence de cavités (amas de lacunes sans atomes de gaz) a été mise en évidence lors d'une irradiation avec des ions Au de 4 MeV à température ambiante [22, 78, 86]. Les caractéristiques de ces dernières sont similaires en termes de taille, de densité et de cinétique d'évolution aux bulles/cavités induites lors des irradiations avec des ions Xe de 390 keV. Avec la fluence, la taille des cavités observées n'évolue pas mais la densité augmente jusqu'à atteindre la saturation. Cela tend à indiquer que les cavités n'ont donc pas forcément besoin d'atomes de gaz pour se former et que ces derniers ne sont pas nécessairement piégés à l'intérieur des cavités observées lors des irradiations avec des ions Xe. Des conclusions similaires ont été proposées par He *et al.* lors d'irradiations avec des ions Kr de 1 MeV à 800 °C et Kr 150 keV à 600 °C [85]. Le couplage des caractérisations MET et en sonde atomique tomographique, des

calculs en DFT et des analyses thermodynamiques indique qu'aucun amas de Kr sous forme de bulle n'a pu être détecté et qu'une partie des atomes de gaz pourrait être en solution dans la matrice autour de certains défauts (joints de grain, dislocations...) [85]. La modélisation des spectres XANES (High Energy Resolution Fluorescence Detection X-ray Absorption Near Edge Structure) a permis de montrer que les atomes de Xe et de Kr s'incorporent préférentiellement dans des défauts de Schottky plutôt que dans des bulles pressurisées après irradiation à température ambiante mais également suite à un recuit à 600 °C [87, 88].

Marchand *et al.* [89] ont montré qu'après une irradiation avec des ions Xe à température ambiante, les atomes de Xe sont bien majoritairement présents à l'état atomique mais qu'aucune cavité n'a pu être caractérisé par PAS [90] ou MET [91]. Or, comme nous venons de le voir, dans des conditions d'irradiation similaires, He *et al.* et Michel ont observé au MET des petites cavités d'un diamètre autour du nanomètre [22, 85]. Ces différences ont pu être récemment expliquées par les fortes valeurs de défocalisation des lentilles utilisées pour caractériser les bulles sur certains MET [35]. En effet, Yao *et al.* ont montré sur du fer que pour des défocalisations de 100 à 1000 nm, le diamètre des bulles est constant alors que pour des défocalisations au-delà de 1000 nm, ce dernier croît de façon significative [92]. Pour évaluer ces différences dans UO₂, des observations sur deux microscopes, présentant des sources d'électrons différentes, ont été menées lors d'une irradiation avec des ions Xe de 390 keV [93]. Ainsi, selon la source d'électrons du microscope (FEG ou LaB₆), il a été nécessaire de défocaliser les lentilles à 300 nm ou 900 nm pour observer les cavités. La Figure 1-19 présente les micrographies MET correspondantes en condition de sur-focalisation.

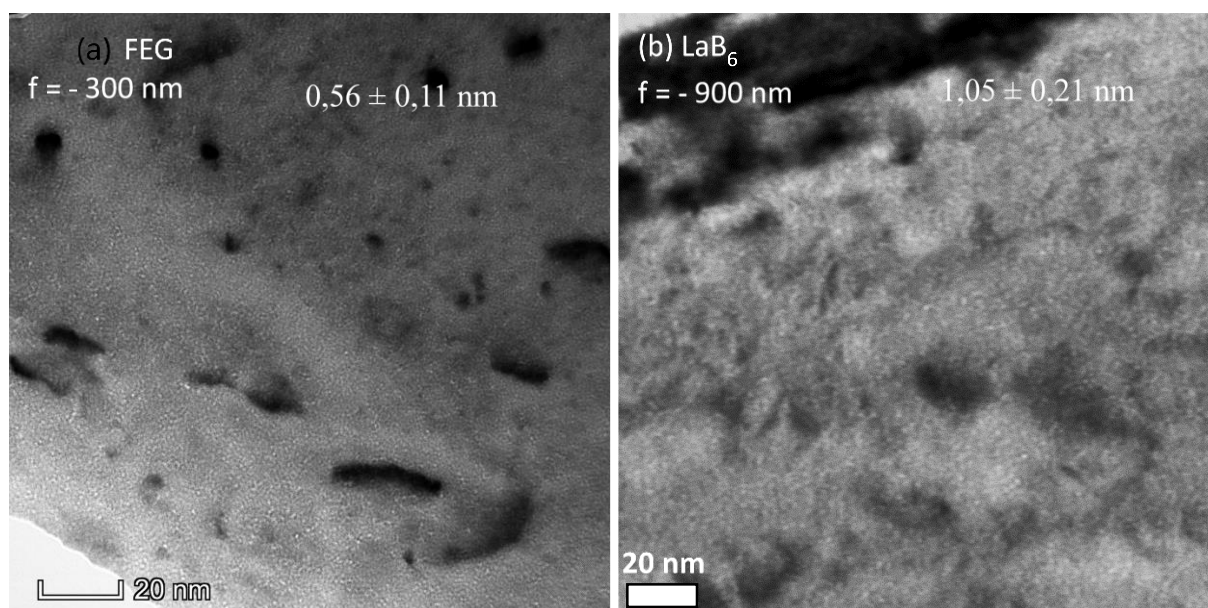


Figure 1-19 : Micrographies TEM acquises sur un échantillon d'UO₂ irradié à 25 °C avec des ions Xe de 390 keV à une fluence de 5×10^{14} Xe.cm⁻² en condition de sous-focalisation ((a) f = - 300 nm et (b) f = - 900 nm).

La micrographie acquise avec une source d'électrons de type FEG (Figure 1-19(a)) présente une densité de $(2,6 \pm 0,7) \times 10^{24}$ bulles.m⁻³ pour un diamètre de $\sim 0,6$ nm alors que celle acquise avec une source d'électrons LaB₆ (Figure 1-19(b)) présente une densité de $(5,5 \pm 1,4) \times 10^{23}$ bulles.m⁻³ pour un diamètre de $\sim 1,1$ nm. Le niveau de défocalisation a une influence à la fois sur la densité de bulles mesurée et sur le diamètre de ces dernières. Au vu de ces récents résultats, il semblerait que l'irradiation avec des ions d'une énergie inférieure à 1 MeV induit en réalité de très petits objets lacunaires d'une taille sub-nanométrique, plus proches de défauts ponctuels ou de très petits amas lacunaires que de cavités à proprement parler.

3.2.4. Formation de traces de fission

Comme nous l'avons vu dans les parties 2.2.1.1 et 2.2.2.1, dans le dioxyde d'uranium, le passage d'un ion très énergétique entraîne une forte excitation / ionisation électronique des atomes de la cible. Si l'énergie déposée est suffisante, une trace de fission est créée sur le passage d'un ion incident comme le montre la figure 1-20. Elles sont cristallines et visibles au MET [42]. Expérimentalement, le diamètre des traces observées est compris entre 2 et 5 nm. La valeur minimale du diamètre est principalement limitée par la résolution de la technique d'observation, les conditions d'observation et la qualité de l'échantillon. Il est possible que des traces de diamètre plus petit que 2 nm soient formées sans moyen de les observer [94]. Ishikawa *et al.* [95] ont montré que la taille de la trace augmente quand le pouvoir d'arrêt électronique augmente. Par extrapolation, un seuil à 22 keV.nm⁻¹ pour la formation de ces traces

peut être pris en compte, en accord avec différents auteurs [95, 96]. Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions de la modélisation annonçant un seuil d'observation à 20 keV.nm^{-1} [97].

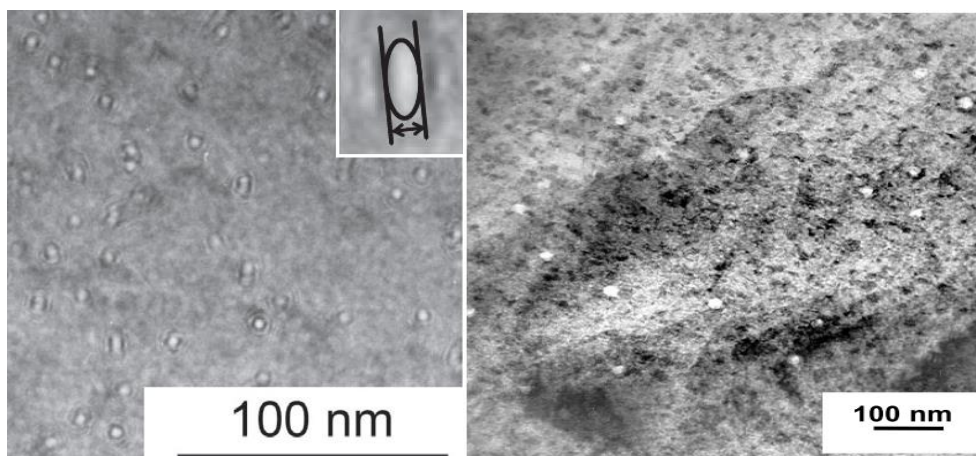


Figure 1-20 : Micrographie MET en champ clair de traces de fission induites dans UO_2 (a) par des ions Xe^{14+} 210 MeV et à $5 \times 10^{11} \text{ Xe.cm}^{-2}$ [98], et (b) par des ions U à 1300 MeV à $5 \times 10^{10} \text{ U.cm}^{-2}$ [42].

Wiss *et al.* proposent un mécanisme en trois étapes pour la formation des traces de fission [34] :

- La phase balistique : le fragment de fission est ralenti et transfère un maximum d'énergie au milieu environnant par interactions électroniques qui se dissipe par échauffement local. Cette première étape est très courte (quelques ps) et définit la taille et la forme de la trace de fission. Des paires de Frenkel sont également créées au cours de cette phase par cascades de collisions secondaires.
- La phase dite « de trempe » : les lacunes et les interstitiels se recombinaient pour atteindre un équilibre thermique. Une zone externe riche en interstitiels et une zone interne riche en lacunes se forment. La pression hydrostatique créée lors du passage du fragment de fission contribue à la séparation entre interstitiels et lacunes provenant des paires de Frenkel produites lors de la première étape. Lorsque cette trace a atteint l'équilibre thermique, son centre est dilaté tandis que la zone extérieure qui lui est adjacente est comprimée.
- La dernière phase correspond à la phase de recuit : des réorganisations se produisent et les amas de lacunes peuvent être stabilisés par les gaz de fission formant les germes de futures bulles.

La création du désordre dans UO_2 irradié aux ions Xe 340 MeV a été observée par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisé (RBS-C) [96]. La

stabilité de la structure cristalline du combustible sous irradiation a été mise en évidence [99].

L'influence du pouvoir d'arrêt électronique sur la formation des traces a été caractérisée par Hayashi *et al.* au moyen d'irradiations aux ions I et Ni (pour des énergies variant de 100 à 300 MeV) [100]. Pour une même fluence d'irradiation, une croissance du paramètre de maille plus importante est observée lorsque la valeur des pertes d'énergie électronique augmente. En d'autres termes, plus la perte d'énergie électronique associée à l'ion incident est élevée, plus la zone affectée par l'élévation de la température, et les phénomènes associés, sont importants.

3.2.5. Conséquence de la déformation de la structure de UO_2 sous irradiation

L'évolution de la structure cristalline de l' UO_2 sous irradiation peut être caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). En effet, la formation de défauts ponctuels, de défauts étendus et de traces de fission dans la matrice UO_2 sous irradiation aux ions génère des champs de déformations dont l'effet global se traduit par une dilatation du réseau cristallin, pouvant être mesurée en DRX. L'irradiation aux ions ne concerne que la partie supérieure de l'échantillon, le reste de ce dernier conserve son paramètre de maille initial (la partie restée vierge de l'échantillon peut être considérée comme un substrat). Par conséquent, la zone endommagée par l'irradiation se retrouve en compression dans le plan parallèle à la surface. En réaction (effet Poisson), cette zone endommagée se déforme dans la direction perpendiculaire à la surface. La maille de la partie implantée est donc comprimée dans les directions du plan parallèle à la surface et en traction dans la direction perpendiculaire à ce plan.

La Figure 1-21 illustre une partie du diffractogramme obtenu sur un échantillon polycristallin de dioxyde d'uranium irradié avec des ions He de 60 keV à température ambiante à une fluence de 10^{16} He.cm⁻² au voisinage de la raie 311 en géométrie Bragg-Brentano [101]. Dans les conditions expérimentales de l'étude, la profondeur sondée est autour de 2 μ m (pour la raie 311). Les analyses révèlent deux doublets de pics de diffraction :

- deux pics plus intenses apparaissent aux mêmes angles que ceux obtenus lors de l'analyse du matériau vierge : il s'agit donc du substrat,
- deux nouveaux pics, correspondant donc à la partie irradiée, sont déplacés vers les plus faibles angles.

Les déformations élastiques normales à la surface de l'échantillon induites par l'irradiation peuvent donc être déterminées à partir du décalage en position des pics de Bragg correspondant à la couche implantée par rapport à ceux du substrat.

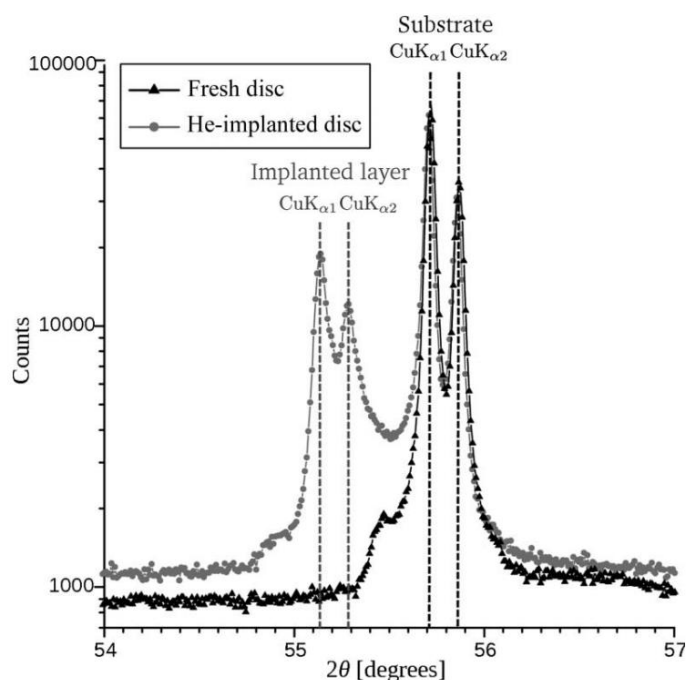


Figure 1-21 : Diffractogramme d'un polycristal d' UO_2 avant et après irradiation aux ions He 60 keV [101].

Au cours de l'irradiation avec des ions d'une énergie inférieure à 1 MeV, le diffractogramme d' UO_2 évolue en deux étapes avec la fluence :

- Le comportement élastique se traduit à l'échelle microscopique comme un gonflement libre isotrope de la maille [102]. La déformation de la couche implantée peut être considérée comme constante [103]. Dans ces conditions, le paramètre de maille semble évoluer rapidement à basse fluence d'irradiation puis se stabiliser par compétition entre la création de défauts ponctuels et leur recuit [39, 104]. Les amas de défauts (type bulles/cavités ou boucles de dislocation) semblent contribuer dans une moindre mesure au gonflement de la maille.
- La relaxation plastique est représentative de l'apparition des défauts étendus et se traduit par une chute de l'intensité maximale diffractée et un élargissement de la raie de diffraction.

3.3. Effet couplé de l'endommagement électronique sur les défauts balistiques

L'interaction d'une particule avec la matière entraîne deux types de pertes d'énergie : nucléaire et électronique. Ces deux interactions engendrent des modifications physico-chimiques à l'échelle micro- et macroscopique. En réacteur, le dioxyde d'uranium est soumis à l'irradiation de nombreuses particules telles que les particules alpha et bêta,

les neutrons, les fragments de fission, dont les effets ont été détaillés au paragraphe 2.1.

Les effets d'irradiation dans les matériaux ont été très largement étudiés par irradiations aux ions dans les deux cas extrêmes : les cascades de collisions à basse énergie et les ionisations électroniques à haute énergie, comme nous l'avons décrit dans la partie 3.1. Lors d'irradiations à moyenne énergie (entre 15 et 25 keV.nm⁻¹), les pertes d'énergie électroniques et balistiques sont généralement considérées comme indépendantes et sans effet corrélé. Cependant, des études récentes ont montré que les pertes d'énergie électronique peuvent considérablement affecter l'évolution de la microstructure lorsqu'elles sont couplées à des cascades de collisions atomiques. Par exemple, les excitations électroniques très localisées peuvent engendrer une modification des coefficients de diffusion et ainsi causer des réarrangements atomiques locaux. Ces observations remettent en question les hypothèses utilisées lors de l'interprétation de l'évolution microstructurale au cours de ces irradiations à moyenne énergie. La prise en compte des effets couplés semble être primordiale pour la compréhension des mécanismes d'évolution des défauts sous irradiation. Cette description plus précise à l'échelle atomique des effets d'irradiation permettra d'améliorer les modèles de prédiction du comportement de l'UO₂ sous irradiation. Des irradiations séquentielles (un échantillon est pré-endommagé avec des ions favorisant l'endommagement nucléaire puis irradié avec des ions maximisant les excitations électroniques) et simultanées (des ions favorisant l'endommagement nucléaire sont envoyés en même temps que des ions maximisant les excitations électroniques sur l'échantillon) sont menées depuis quelques années dans le but d'étudier ces effets couplés.

Dans un premier temps, nous décrivons, de façon non exhaustive, la littérature sur les effets couplés se produisant dans des matériaux modèles autres que l'UO₂ afin de mettre en évidence les paramètres critiques à prendre en compte, tels que le rapport de flux, le taux d'excitation électronique, le niveau de pré-endommagement, etc. Dans un second temps, les premières études menées sur l'UO₂ seront exposées. Peu d'études ont été menées sur les effets de synergie dans ce matériau. Certaines de ces études s'intéressent à la diffusion des produits de fission sous irradiation à haute énergie, ce qui ne constitue pas une vue d'ensemble de l'évolution de la microstructure.

3.3.1. *Cas des autres matériaux*

Depuis quelques années, les effets de synergie entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire ont été étudiés dans différents matériaux. Selon le matériau étudié, la réponse au couplage est différente. En effet, l'irradiation haute énergie peut induire soit une augmentation de la quantité des défauts d'un échantillon pré-endommagé,

soit un recuit de ces défauts préexistants par des ionisations électroniques. Ces effets sont respectivement appelés effets additifs ou compétitifs, et vont être décrits dans la suite de ce paragraphe.

3.3.1.1. Effet additif

Des oxydes tels que $c\text{-ZrO}_2$ et $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été irradiés de façon simultanée avec des ions de faible énergie (1 900 keV) et de « haute » énergie (W 36 MeV) [105]. Les données de RBS-C ont montré l'amorphisation de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ quelles que soient les conditions d'irradiation. Les spectres RBS-C pour la zircone yttrée sont présentés à la Figure 1-22. Ils révèlent que le désordre généré lors d'une irradiation simultanée dans $c\text{-ZrO}_2$ est environ la somme des contributions des deux faisceaux de basse et de « haute » énergie. Les défauts créés par le faisceau à basse énergie s'additionnent donc à ceux créés par le faisceau à « haute » énergie. Cependant, aucune amorphisation n'est observée pour $c\text{-ZrO}_2$, ni lors d'irradiation en simple faisceau, ni en double faisceau, montrant une bonne résistance de ce matériau à l'irradiation.

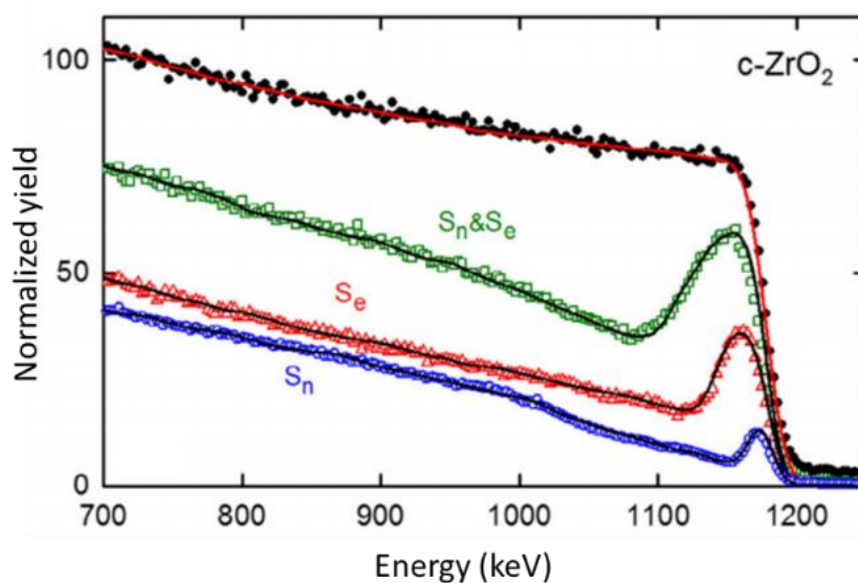


Figure 1-22 : Spectres RBS-C enregistrés hors direction de canalisation (random, cercle noir plein), et en condition de canalisation (symboles vides) dans un cristal de zircone yttrée irradié à température ambiante avec des ions I 0,9 MeV (cercle bleu, noté S_n), des ions W 36 MeV (triangle rouge, noté S_e) ou de façon simultanée avec les deux ions correspondants (carré vert, noté S_n & S_e). Le faisceau d'analyse est un faisceau d'He de 1,4 MeV. Les lignes continues sont des simulations des données expérimentales réalisées avec le logiciel Monte-Carlo McChasy [105].

En conclusion, les excitations électroniques induites par le faisceau « haute » énergie s'additionnent avec les défauts balistiques lors d'une irradiation en double faisceau. Les pertes d'énergie nucléaire et électroniques ont donc un effet additif sur la production du dommage dans certains cas.

3.3.1.2. Effet compétitif

Les spectres RBS-C enregistrés sur des cristaux de carbure de silicium et d'oxyde de magnésium sont présentés à la Figure 1-23 [105]. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la zircone, l'irradiation en double faisceau conduit à une diminution du désordre par rapport à une irradiation en simple faisceau de basse énergie (S_n).

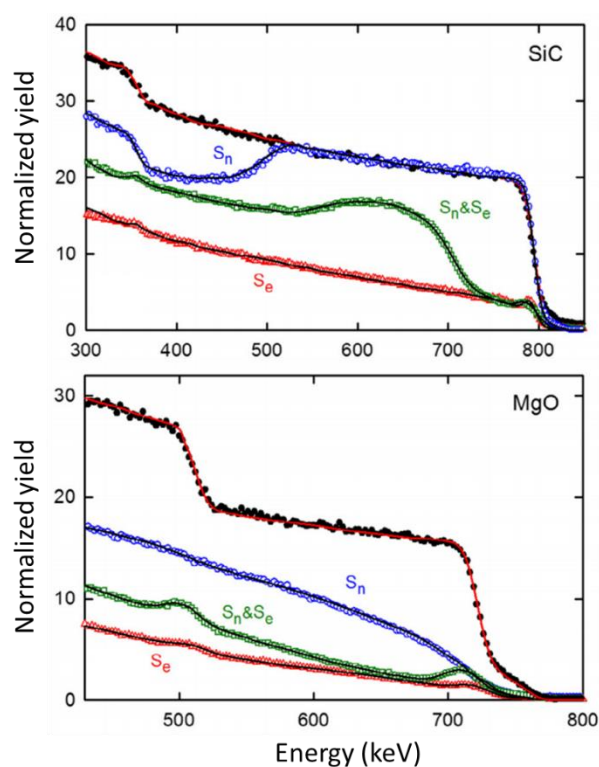


Figure 1-23 : Spectres RBS-C enregistrés en hors direction de canalisation (random, cercle noir plein), et en conditions de canalisation (symboles vides) dans un cristal de carbure de silicium ou d'oxyde de magnésium irradiés à température ambiante avec des ions I 0,9 MeV (cercle bleu, noté S_n), des ions W 36 MeV (triangle rouge, noté S_e) ou de façon simultanée avec les deux ions correspondants (carré vert, noté $S_n \& S_e$). Le faisceau d'analyse est un faisceau d'He à 1,4 MeV. Les lignes continues sont des simulations des données expérimentales réalisées avec le logiciel Monte-Carlo McChasy [105].

Des analyses Raman ont également été menées afin d'étudier l'évolution de la microstructure du carbure de silicium dans le cas de l'irradiation double faisceau (Figure 1-24). La présence du signal à 1500 cm^{-1} , relatif à la vibration de la liaison C-C, et l'absence des bandes entre 600 et 1000 cm^{-1} , relatives aux liaisons Si-Si et Si-C, indiquent que le carbure de silicium irradié avec un faisceau d'ions à basse énergie (S_n) est amorphe. Lors de l'irradiation simultanée ($S_n \& S_e$), le SiC reste cristallin. Dans ce cas, les excitations électroniques semblent empêcher ou retarder l'amorphisation du matériau.

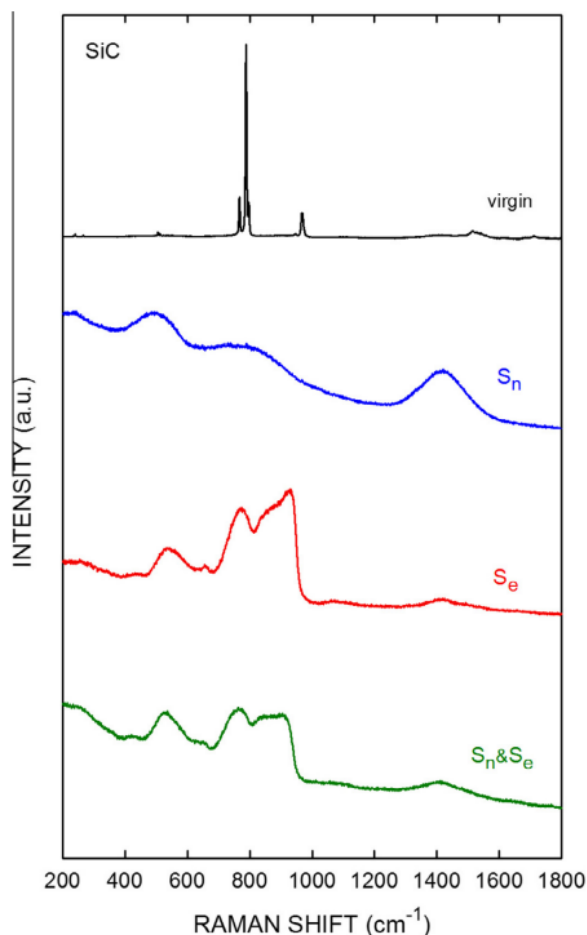


Figure 1-24 : Spectres Raman enregistrés sur des échantillons monocristallins de SiC irradiés à température ambiante avec des ions I 0,9 MeV (S_n), des ions W 36 MeV (S_e) ou de façon simultanée avec les deux ions correspondants (S_n & S_e) [105].

Les collisions élastiques entre l'ion incident et les atomes de la cible créent des dommages balistiques pouvant conduire à l'amorphisation du SiC alors que les collisions inélastiques et la dissipation d'énergie par interaction avec les électrons de la cible n'entraînent pas d'endommagement supplémentaire dans le cas du SiC [106, 107]. De façon surprenante, les irradiations de haute énergie peuvent même entraîner une recristallisation du SiC préalablement endommagé par des irradiations de basse énergie. Cette dernière dépend du niveau de pré-endommagement initial. En effet, il est d'autant plus simple d'induire la recristallisation d'un échantillon que celui-ci est peu endommagé [108–111]. L'effet est d'autant plus prononcé en irradiation double faisceau qu'en irradiation séquentielle. Alors qu'une couche de surface s'amorphise ($\sim 0,4 \mu\text{m}$) dans le cas de l'irradiation basse énergie et de l'irradiation séquentielle, des dislocations se forment à la place de la zone amorphe dans le cas d'une irradiation simultanée, montrant un réel effet du dépôt d'énergie électronique simultané à l'endommagement nucléaire. Par ailleurs, des analyses en RBS-C couplées à de la spectroscopie Raman et du MET dans le silicium ont permis de mettre en évidence un effet du ratio des flux respectifs des deux faisceaux lors d'irradiations simultanées. En

effet, plus le flux des ions haute énergie est élevé par rapport au flux des ions basse énergie, plus l'endommagement diminue [112].

Dans les matériaux tels que les verres de borosilicates, des irradiations à température ambiante ont été menées avec des ions Au à 14 MeV (favorisant les cascades de déplacements atomiques) et des ions He à 2 MeV (maximisant les pertes d'énergie électronique) [113]. Différentes irradiations ont été réalisées : des irradiations simple faisceau, deux irradiations séquentielles (Au puis He et He puis Au) et une irradiation simultanée (Au&He). Les mesures de profilométrie ont révélé un gonflement moindre de l'échantillon lors de l'irradiation simultanée par rapport à l'irradiation simple faisceau Au, indiquant un gonflement dû aux ions Au considérablement réduit dans le cas de l'irradiation double faisceau.

De plus, une diminution plus importante a également été observée dans le cas de l'irradiation séquentielle rapprochée Au puis He (petits ajouts de fluence consécutifs et alternés de l'un puis de l'autre faisceau). Le même type de comportement a été observé consécutivement à des mesures de dureté. Ces résultats montrent que l'effet de l'irradiation double faisceau sur les verres de borosilicates peut être reproduit par une succession d'irradiations séquentielles tant que l'incrément en fluence entre chaque irradiation est suffisamment petit. L'auteur conclut sur le fait que les irradiations double faisceau n'entraînent pas de nouveau phénomène d'interaction particule – matière du fait de la non-corrélation spatiale et temporelle des deux faisceaux au flux étudié.

3.3.2. Cas du dioxyde d'uranium

Les travaux concernant l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire dans le dioxyde d'uranium sont peu nombreux dans la littérature. En effet, des irradiations séquentielles ont été menées dans UO₂ mais le but de ces dernières était l'étude de la diffusion des produits de fission sous irradiation à haute énergie.

Une étude s'est portée sur la diffusion du Mo sous ces différentes conditions d'irradiations à différentes températures (25 °C, 600 °C et 1000 °C) [114]. Des échantillons implantés avec des ions molybdène de 400 keV ont ainsi été irradiés avec différents ions : S 100 MeV, I 60 MeV et I 200 MeV correspondant, respectivement, à des pouvoirs d'arrêt électronique de 7, 15 et 30 keV.nm⁻¹. Lors des différentes irradiations à température ambiante, aucun effet du S_e seul n'a pu être mis en évidence sur la migration des atomes de Mo. En revanche, lors d'irradiations à température plus élevée (600 °C et 1000 °C), les atomes de Mo ne migrent que pour des pouvoirs d'arrêt électronique élevé (15 et 30 keV.nm⁻¹). Par ailleurs, à nature et énergie des ions identiques, l'étude des spectres Raman associés à ces échantillons a montré que l'augmentation de la température d'irradiation induit une diminution du désordre

[115]. Par conséquent, la combinaison de pouvoir d'arrêt électronique élevé (15 ou 30 keV.nm⁻¹) et de température élevée (1000 °C) favorise la mobilité des atomes de Mo.

La mobilité du xénon sous irradiation a également été étudiée [116]. Des irradiations séquentielles ont été menées sur des échantillons pré-implantés aux ions Xe d'une énergie de 800 keV puis irradiés dans le régime électronique avec des ions I de 182 MeV ($S_e \sim 30$ keV.nm⁻¹) à différentes températures. D'importantes modifications des profils de concentration en Xe ont été mises en évidence à la suite de ces irradiations avec des ions I de 182 MeV. En effet, pour les échantillons irradiés à 1000 °C, une diffusion accélérée du xénon a été observée dans le volume irradié. Le transport du xénon est rendu possible par la combinaison de la température élevée et des excitations électroniques intenses sur le passage de l'ion I. De plus, les excitations électroniques, couplées à une température d'irradiation de 1000 °C, entraînent la remise en solution du xénon contenu dans les bulles [116].

En revanche, dans ces études, l'évolution de la microstructure correspondante a été très peu explorée.

L'évolution des dislocations sous irradiation à « haute » énergie a été rapportée dans le cadre d'une irradiation séquentielle à 500 et 600 °C avec, respectivement, des ions Xe de 390 keV jusqu'à une fluence de 5×10^{15} Xe.cm⁻² puis avec des ions Kr de 27 MeV (en surface, $S_e = 12,4$ keV.nm⁻¹) jusqu'à une fluence de $8,3 \times 10^{14}$ Kr.cm⁻² [58]. Les observations MET, présentées à la Figure 1-25, ont permis de mettre en évidence une diminution de la densité de lignes de presque un ordre de grandeur entre l'irradiation Xe de 390 keV seule et l'irradiation séquentielle (Xe puis Kr). Les spectres Raman ont également mis en évidence une diminution du triplet de défauts, indiquant une diminution du dommage sondé. Ces observations mettent en exergue un phénomène de recuit des dommages nucléaires par les excitations électroniques. Cependant, cette irradiation séquentielle a été réalisée en température, ce qui ne permet pas de définir l'effet des pertes d'énergie électronique en s'affranchissant de cette dernière. De plus, cette irradiation est la seule étude disponible dans la littérature s'intéressant à l'effet des excitations électroniques sur l'évolution microstructurale après l'irradiation. Cette étude ne permet donc pas à elle seule de comprendre les mécanismes mis en jeu.

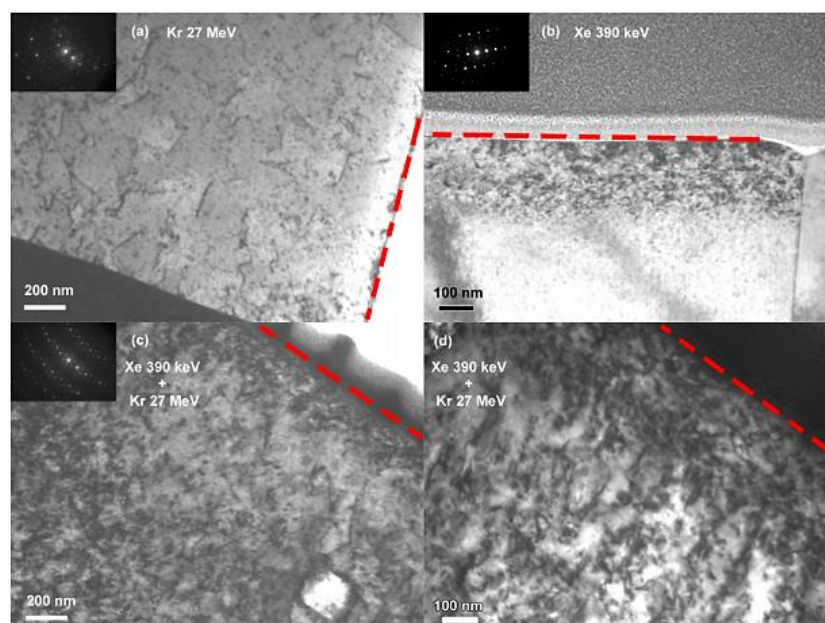


Figure 1-25 : Micrographies MET en champ clair des zones d'implantation induites par les ions (a) Kr 27 MeV, (b) Xe 390 keV et (c et d) Xe 390 keV puis Kr 27 MeV. Le vecteur de diffraction est selon la direction $\langle 220 \rangle$. Les lignes pointillées représentent les surfaces d'implantation [58].

Ces différentes études, reportées dans la littérature, concernent principalement la mobilité des produits de fission sur le passage d'un ion haute énergie. Peu d'informations sont disponibles quant aux évolutions microstructurales de l' UO_2 (évolution des différentes populations de défauts). De plus, toutes les irradiations disponibles étant réalisées en température, il est difficile de décorrélérer l'effet des pertes d'énergie électronique de celui de la température. Une étude dédiée à ce paramètre s'avère absolument nécessaire pour comprendre l'évolution de la microstructure de l' UO_2 sous irradiation.

3.3.3. Conclusion

Les excitations électroniques induites par un faisceau « haute » énergie peuvent, par interaction avec les pertes d'énergie nucléaire, avoir un effet additif ou induire un recuit partiel des dommages balistiques. Les pertes d'énergie nucléaire et électroniques peuvent donc avoir un effet additif ou compétitif sur la production du dommage en fonction du matériau irradié.

L'influence des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire est liée à la compétition entre les mécanismes de création et de recombinaison des défauts. Elle dépend donc des propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés mais aussi de certains paramètres d'irradiation. En effet, une étude sur le silicium a montré que le rapport des flux des deux faisceaux d'ions a un impact sur le désordre engendré. Les paramètres d'irradiation tels que la température et les fluences respectives (niveau

d'endommagement initial) des deux faisceaux d'ions peuvent également avoir un rôle important dans cet effet couplé.

Dans le dioxyde d'uranium, les premières études réalisées en irradiations séquentielles sur des échantillons préimplantés avec des ions de basse énergie montrent une diminution ou une augmentation du dommage sondé en spectroscopie Raman sous l'effet des excitations électroniques. Cette évolution semble dépendre de l'énergie des ions et/ou de la température d'irradiation. Cependant, une étude systématique mettant en jeu des irradiations en simple et en double faisceau couplées à des caractérisations directes ou indirectes de la microstructure, est donc nécessaire afin de permettre la compréhension des phénomènes, se produisant lorsque les deux pertes d'énergie sont couplées, et des mécanismes associés.

4. Conclusion

En réacteur, le dioxyde d'uranium est soumis à l'irradiation simultanée des neutrons, des produits de fission et des particules α et β (issues de la désintégration des produits de fission et des actinides (U, Pu, Am, Cm)). Ces différentes sources d'endommagement, couplées à l'élévation de la température, entraînent une évolution microstructurale et une évolution des propriétés physico-chimiques du combustible. Notamment, au cours de l'irradiation, des défauts étendus (dislocations, bulles...) sont créés dans le combustible. Les fragments de fission (FF) combinent à la fois un régime de pertes d'énergie nucléaire et un régime électronique. Les FF sont les sources d'endommagements les plus importantes du combustible. Afin d'améliorer la compréhension du comportement du combustible en réacteur, il est donc important de simuler l'effet des FF sur la matrice UO_2 . Pour cela, des accélérateurs de particules sont utilisés. Les différentes études disponibles dans la littérature décrivent l'évolution de la microstructure soit dans le cas d'irradiations favorisant les pertes d'énergie nucléaire, soit dans le cas où les pertes d'énergie électronique sont favorisées. Les conséquences de l'interaction particule-matière dans le dioxyde d'uranium sont ensuite étudiées par des caractérisations expérimentales fines et par modélisation avec une approche multi-échelle.

Les études portant sur l'influence des pertes d'énergie nucléaire sur l'évolution de la microstructure ont mis en évidence un processus d'évolution des dislocations en plusieurs étapes :

- des défauts ponctuels de type interstitiels sont générés au sein des cascades de déplacements,
- ces derniers s'agglomèrent pour former des amas de défauts sub nanométrique,
- des boucles interstitielles de Frank (vecteur de Burgers selon $\langle 111 \rangle$) sont formées à partir de ces amas ou directement suite aux cascades de déplacements (*loop punching*),
- à partir d'une certaine taille, les boucles de Frank se défautent sur une dislocation partielle de Shockley et deviennent des boucles dites parfaites (vecteurs de Burgers selon $\langle 110 \rangle$). Elles grossissent par un mécanisme de murissement d'Ostwald et/ou de croissance,
- les boucles parfaites grossissent jusqu'à interagir et se transformer en lignes, qui évoluent à leur tour vers un réseau enchevêtré de dislocations.

La cinétique de ces phénomènes dépend de la température d'irradiation et de la présence d'atomes exogènes (comme le Xe). Les défauts lacunaires, également formés au sein des cascades de déplacements, auront tendance à rester sous forme de défauts ponctuels liés à la lacune d'uranium. Quelle que soit la température d'irradiation

(jusqu'à 1100 °C), ils augmentent en nombre rapidement et saturent, mais leur taille reste constante tout au long de l'irradiation basse énergie.

L'influence des pertes d'énergie électroniques, moins documentée, a surtout été étudiée pour des pouvoirs d'arrêt électronique supérieurs à 25 keV.nm⁻¹. Les études montrent la formation de traces, qui demeurent cristallines. Plus l'énergie déposée est importante, plus le diamètre de la trace laissée sur le passage des ions incidents est étendu.

Les études du combustible UO₂ soumis à l'endommagement simultané des pertes d'énergie électronique et nucléaire sont encore plus rares. Les études actuelles ne sont pas toutes cohérentes et il est difficile de conclure quant aux effets de couplage sans contribution de la température d'irradiation dans l'UO₂ [58, 115, 116]. Une première expérience en double faisceau (dommage nucléaire et électronique) indique une guérison partielle du dommage balistique par les excitations électroniques lors d'analyses par spectroscopie Raman [117]. Ce premier résultat tend à montrer la pertinence des irradiations en double faisceau pour caractériser les effets de couplage dans l'UO₂. Par ailleurs, les études menées sur d'autres matériaux (notamment celles sur le SiC et le Si) ont permis de mettre en évidence l'importance du rapport pertes d'énergie nucléaire sur pertes d'énergie électronique pour favoriser un éventuel effet de synergie.

Ce travail de thèse cherche donc à identifier l'effet couplé des pertes d'énergie électronique et nucléaire (additif ou compétitif), les paramètres physiques à l'origine de cet effet (rapport de flux, niveau initial de dommage...) et à proposer un mécanisme global d'évolution. Dans ce contexte, des caractérisations *in situ* et après irradiation ont été réalisées par spectroscopie Raman, MET et DRX sur des échantillons d'UO₂ irradiés aux ions. Le couplage entre ces différentes techniques de caractérisation, sondant la microstructure à différentes échelles, permet l'obtention d'informations complémentaires entre évolution de la microstructure (différentes populations de défauts) et caractéristiques microscopiques (déformation élastique et niveau de désordre).

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail de thèse sera de définir clairement, au moyen d'observations MET et de caractérisations DRX et Raman, les effets couplés des ralentissements électroniques et nucléaires sur l'évolution de la microstructure d'UO₂. Cela fera l'objet du Chapitre 3. Pour réaliser cette étude approfondie, les conditions d'irradiation les plus favorables disponibles à JANNuS Saclay, définies lors de précédents travaux sur la plateforme, ont été mises en œuvre dans le cadre d'une irradiation simultanée (en double faisceau).

Dans un deuxième temps, l'influence des paramètres d'irradiation sur cet effet couplé sera déterminée en faisant varier le taux d'excitations électroniques. Cela sera décrit dans le Chapitre 4. Ainsi, il sera possible d'améliorer la compréhension du phénomène mis en évidence au Chapitre 3, d'étudier les possibles valeurs seuil pour l'observation des effets couplés et de définir les paramètres clefs influençant ces derniers.

Enfin, les mécanismes et la cinétique d'évolution des défauts induits par irradiation double faisceau seront étudiés grâce à des caractérisations *in situ* en MET et en spectroscopie Raman en fonction de la fluence. Ainsi, les différentes étapes d'endommagement du combustible sous irradiation en double faisceau seront mises en exergue et détaillées dans le Chapitre 5.

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE

Ce chapitre est consacré à la description de la démarche expérimentale et des différentes techniques de caractérisation mises en place afin de répondre aux objectifs de cette thèse : déterminer et comprendre l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire dans le dioxyde d'uranium (UO₂).

Pour cela, nous avons utilisé les irradiations aux ions en simple et en double faisceau. Les défauts créés par des cascades de collisions atomiques ont été introduits dans l'échantillon par le biais d'irradiations avec des ions lourds de basse énergie (< 1 MeV). Les échantillons ont également été irradiés avec des ions de plus « haute » énergie de façon à favoriser l'endommagement électronique.

Des analyses multi-échelles, permettant de suivre l'évolution des défauts, ont été réalisées *in situ* ou après irradiation. Ainsi, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été entreprises pour déterminer les contraintes engendrées par l'irradiation. Ces dernières ont été corrélées à des observations au microscope électronique à transmission (MET). Finalement, des analyses par spectroscopie Raman ont été menées pour l'étude du désordre local.

1. Démarche expérimentale

Le protocole expérimental, détaillé à la Figure 2-1, comporte trois étapes :

- la préparation des échantillons de dioxyde d'uranium (UO_2),
- l'irradiation aux ions des échantillons en simple ou double faisceau,
- la caractérisation des échantillons irradiés.

Pour répondre aux objectifs de cette thèse, une étude à effets séparés basée sur des irradiations en simple et en double faisceau a été menée. Dans ce contexte, trois types d'irradiation ont été réalisées : des irradiations simple faisceau (« haute » ou basse énergie) sur des échantillons non irradiés, visant à obtenir des échantillons de référence pour les deux types de perte d'énergie ; des irradiations « haute » énergie sur des échantillons pré-irradiés avec des ions basse énergie pour l'étude de l'effet des pertes d'énergie électronique sur une microstructure pré-endommagée donnée ; et des irradiations double faisceau (« haute » et basse énergie en même temps) sur des échantillons vierges pour l'étude de l'endommagement simultané causé par les pertes d'énergie électronique et nucléaire.

Pour chaque type d'irradiation, le couplage de trois techniques expérimentales (DRX, MET et Raman) a permis de caractériser l'endommagement à différentes échelles, et avec différentes sensibilités, afin d'appréhender et de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de ces irradiations.

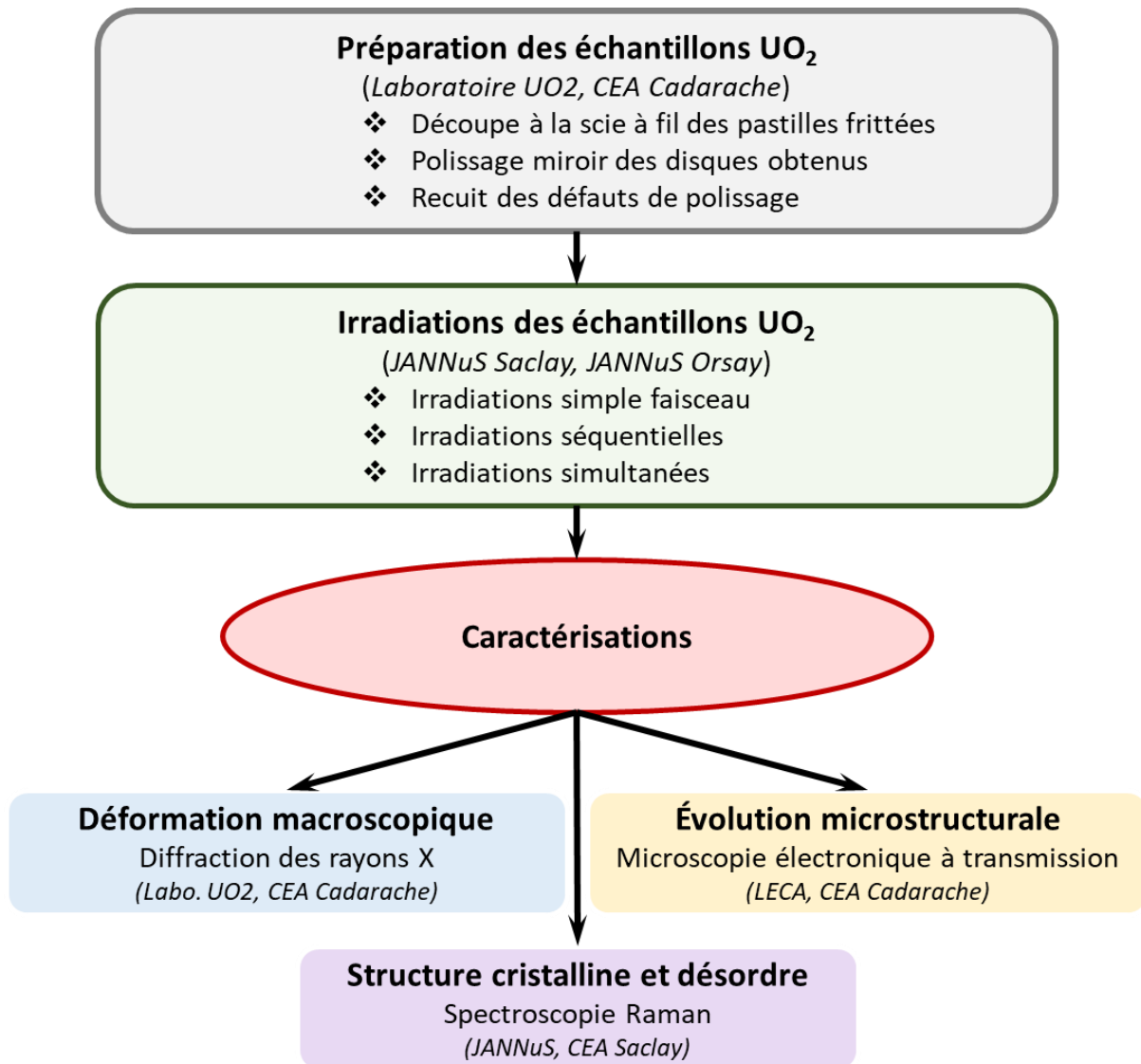


Figure 2-1 : Description du protocole expérimental établi

2. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés au cours de cette thèse proviennent de pastilles d'UO₂. Ces pastilles ont été fabriquées au laboratoire UO₂ du CEA Cadarache par frittage de poudre d'UO₂ appauvri (0,3 % ²³⁵U) à 1700 °C pendant 4h sous Ar-5% H₂. La masse volumique de ces pastilles a été évaluée, par pesée hydrostatique, à 10,63 g.cm⁻³ (97 % de la densité théorique). La taille moyenne des grains, déterminée par analyse d'images obtenues par microscopie optique, a été évaluée à (7,6 ± 1,5) μm.

Deux types d'échantillons ont été fabriqués à partir de ces pastilles : des disques massifs et des lames minces. Les disques massifs ont été préparés pour les caractérisations par DRX et par spectroscopie Raman. Les lames minces, d'épaisseur comprise entre 10 et 100 nm, ont été réalisées pour les observations MET, soit par amincissement mécanique (tripode) et attaque chimique, soit par abrasion ionique (de l'anglais Focused Ion Beam (FIB)). La préparation de ces différents échantillons sera détaillée dans la suite de ce paragraphe.

2.1. Préparation des disques massifs

Des disques massifs, d'environ 1 mm d'épaisseur, sont obtenus par découpe des pastilles à l'aide d'une scie à fil. Ils sont d'abord polis avec des disques en carbure de silicium de granulométrie décroissante (22, 15 et 4 μm pendant environ 1,5 min chacun), puis sur un drap en soie imbibé de solution diamantée (granulométrie égale à 1 μm pendant 10 min) jusqu'à l'obtention d'une face dite « polie miroir », qui est une face polie d'apparence lisse et brillante. L'épaisseur finale des échantillons, mesurée à l'aide d'un comparateur de mesure, est d'environ 500 μm. La Figure 2-2 montre une micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface d'un disque après ces différentes étapes de polissage. Quelques rayures dues au polissage sont encore visibles à la surface de l'échantillon.

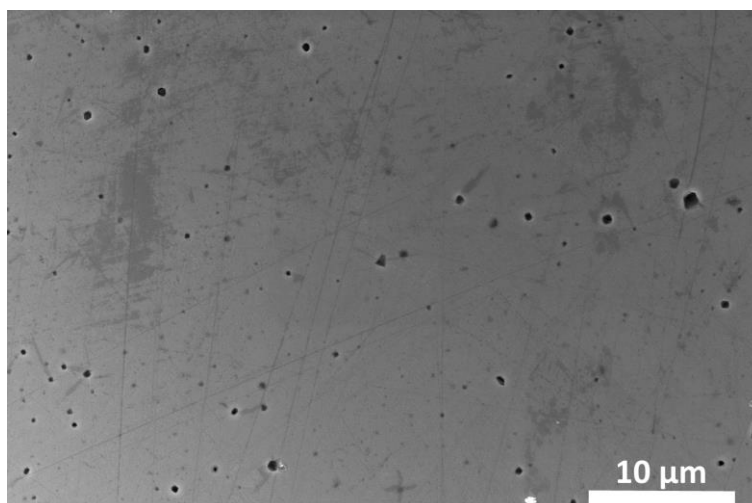


Figure 2-2 : Image MEB de la surface d'un disque d'UO₂ à la fin du polissage

Afin de favoriser l'élimination des défauts de polissage, les échantillons sont recuits à 1700 °C pendant 24 h sous atmosphère réductrice (Ar-5% H₂). L'observation au MEB de ces échantillons révèle un creusement des joints de grains (Figure 2-3(a)). Pour atténuer ce creusement, un polissage supplémentaire à la silice colloïdale (OPU) est réalisé pendant 10 min. Après une étape de nettoyage à l'acétone, cette dernière étape de polissage est suivie d'un recuit à 1400 °C pendant 4 h pour éliminer les restes de silice et les défauts de polissage restants (Figure 2-3(b)). La taille moyenne des grains reste inchangée ($7,6 \pm 1,5 \mu\text{m}$).

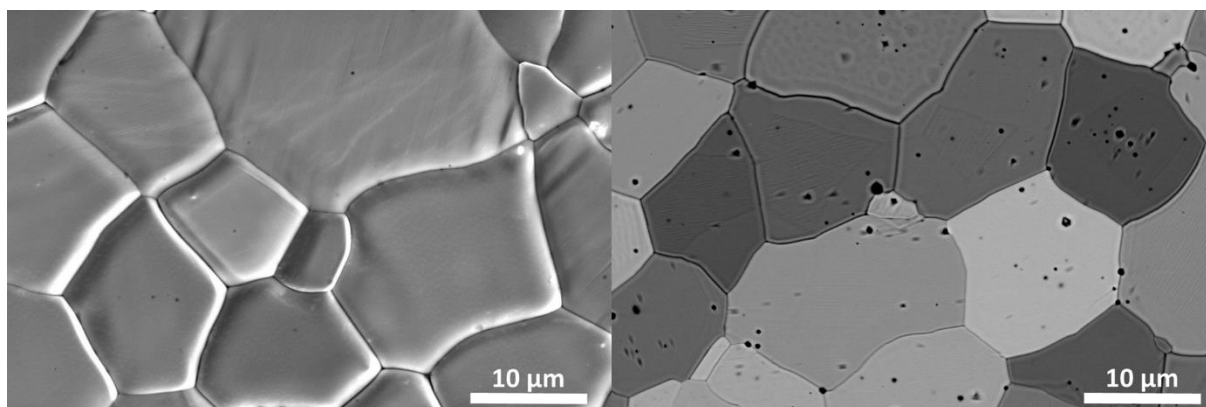


Figure 2-3 : Images MEB d'un disque d'UO₂ (a) recuit à 1700 °C pendant 24 h, et (b) recuit à 1700 °C pendant 24 h, poli à l'OPU puis recuit à 1400 °C pendant 4 h.

Les disques massifs ainsi obtenus sont ensuite irradiés aux ions (cf. paragraphe 3).

2.2. Préparation des lames minces

Pour les observations MET, une préparation supplémentaire des échantillons est requise afin de les rendre transparents aux électrons de 200 kV, c'est-à-dire pour diminuer leur épaisseur idéalement en dessous de 100 nm.

2.2.1. Préparation tripode et attaque chimique

Ce protocole couple une méthode d'amincissement mécanique (tripode) et une attaque chimique pour obtenir des échantillons très fins, appelés lames minces, d'épaisseur de moins de la dizaine de nanomètres en bord de l'échantillon. L'échantillon, légèrement incliné pour rester manipulable sur le bord opposé à la zone mince, est poli par frottement abrasif doux à l'aide d'une polisseuse rotative lente et d'un tripode, maintenu sur le disque d'abrasion par l'utilisateur. Le tripode dispose d'un support en pyrex pour maintenir l'échantillon. Il est composé de 2 vis micrométriques permettant l'inclinaison du tripode et par conséquent de l'échantillon (Figure 2-4).

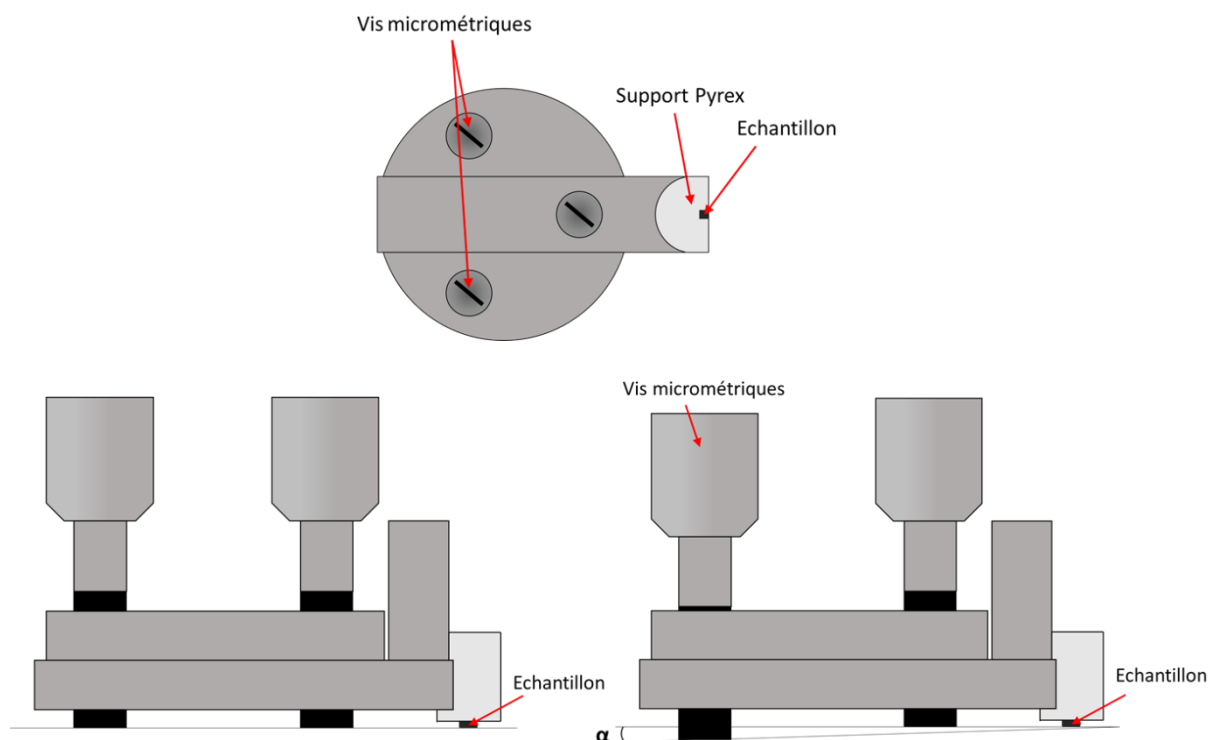


Figure 2-4 : Représentation schématique de la tripode vue de dessus et de profil.

Des carrés de 2 mm² sont découpés à la micro-tronçonneuse à partir des disques massifs polis miroir de 500 µm d'épaisseur. Ils sont collés, côté poli miroir, sur le support en pyrex du tripode. L'échantillon est poli sur des disques abrasifs de grains de diamant de granulométrie décroissante (15, 6, 3 et 1 µm). Le disque de grains de 15 µm permet de diminuer l'épaisseur de 500 à 300 µm. Le tripode est gardé plan lors de cette première étape de polissage. Quand l'épaisseur désirée est atteinte, l'échantillon est légèrement incliné à l'aide des vis micrométriques (d'un angle de 0,3 à 0,7 °) pour former un biseau à l'extrémité de la lame. L'amincissement se poursuit, avec le même disque abrasif jusqu'à 150 µm d'épaisseur. Les disques de grains de 6 et 3 µm sont ensuite consécutivement utilisés pour diminuer l'épaisseur jusqu'à 30 µm, tout en conservant l'inclinaison du tripode. Enfin, un polissage avec le disque de granulométrie

1 μm est réalisé jusqu'à changement de couleur en lumière transmise de la lame obtenue (transition du noir vers le rouge-orangé (Figure 2-5)). L' UO_2 étant un matériau très fragile, le polissage seul ne permet pas d'atteindre la transparence aux électrons. L'arrêt du polissage est donc conditionné par le début de décrochage des grains d' UO_2 .



Figure 2-5 : Image en microscopie optique en lumière transmise d'un échantillon d' UO_2 aminci par frottement abrasif doux.

L'échantillon est alors décollé du support en pyrex et collé sur une grille en molybdène de 3 mm de diamètre. Afin d'obtenir la transparence, l'échantillon et la grille sont ensuite trempés dans une solution contenant 2 mL d'acide nitrique, 10 mL d'acide acétique glacial et 20 mL d'acide orthophosphorique chauffée à 120 °C [118]. Le microscope optique est utilisé pour vérifier la transparence aux électrons en lumière transmise. Les grains de couleur blanche indiquent la présence de zones assez minces pour être observées en MET (zone entourée en vert de la Figure 2-6).

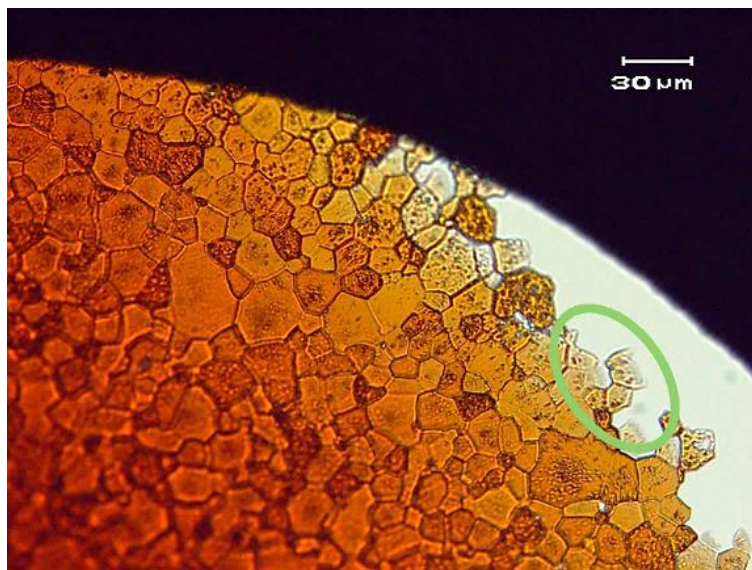


Figure 2-6 : Image en microscopie optique en lumière transmise d'un échantillon d' UO_2 présentant des zones transparentes aux électrons. La zone entourée en vert contient quelques grains assez minces pour être observés en MET.

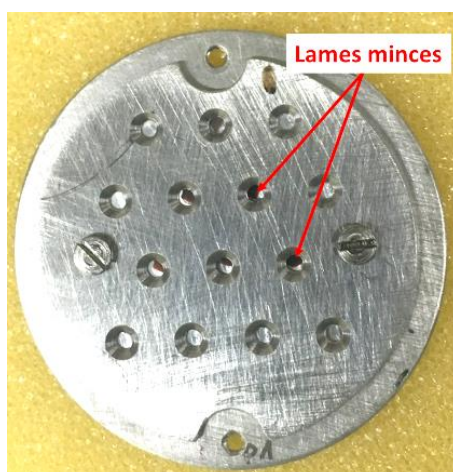


Figure 2-7 : Porte-échantillon pour l'irradiation des lames minces (14 emplacements).

Les lames minces ainsi obtenues peuvent ensuite directement être irradiées aux ions dans un porte-échantillon dédié (Figure 2-7) ou placées dans un porte échantillon MET pour observation et/ou irradiation *in situ*. Les défauts induits par l'irradiation, répartis de façon homogène dans tout le volume de la lame irradiée, sont alors observés en projection au MET (irradiation et observation faites selon la même direction).

2.2.2. Préparation FIB

La préparation FIB permet d'obtenir un prélèvement d'épaisseur constante (d'environ 50 nm dans notre cas) d'une zone précise d'un échantillon massif déjà implanté. Les lames FIB ont été préparées sur le MEB FIB DualBeam de marque FEI, de type HELIOS 600 nanolab du Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M), localisé à Marseille.

Le MEB FIB est constitué d'une source électronique (MEB) et d'une source ionique (FIB) permettant toutes deux d'imager les échantillons d' UO_2 . La seconde, générant des ions gallium, permet également l'usinage des lames minces. L'appareil est également équipé d'un micromanipulateur pour extraire la lame une fois celle-ci découpée dans l'échantillon.

Les étapes de préparation de la lame FIB sont détaillées sur la Figure 2-8.

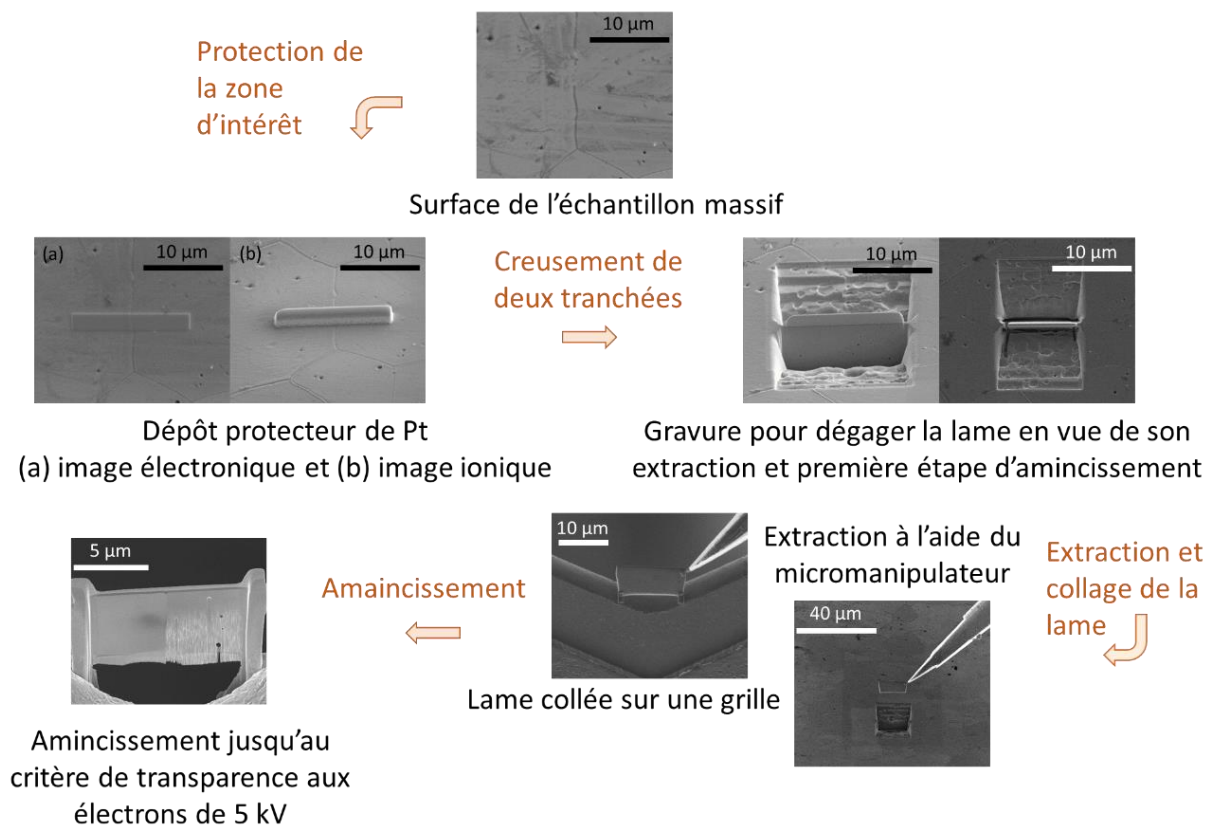


Figure 2-8 : Etapes de préparation d'une lame FIB.

L'échantillon est d'abord collé sur un support à l'aide de laque d'argent, afin d'assurer la conduction des électrons avant d'être placé dans la chambre du MEB sous vide. La zone à prélever, d'environ $15\ \mu\text{m}$, est repérée dans l'échantillon puis protégée par un dépôt métallique. Dans ce travail de thèse, chaque lame FIB comporte deux grains et un joint de grain. Le dépôt métallique est réalisé à partir d'un gaz organométallique réactif comportant l'espèce métallique à déposer. Ce dernier est déposé sur la surface de l'échantillon par réaction avec le faisceau électronique ou ionique. Une fine couche de quelques centaines de nanomètres d'une matrice de carbone amorphe contenant des cristallites de platine métalliques est déposée grâce au faisceau d'électrons. Ensuite, une épaisseur d'environ $1,5\ \mu\text{m}$ de platine est déposée à l'aide du faisceau ionique. Deux tranchées parallèles sont creusées de part et d'autre de la zone à prélever à l'aide d'un faisceau d'ions gallium à 30 kV en incidence normale à la surface de l'échantillon afin de dégager la lame. Des courants décroissants sont ensuite employés

pour commencer l'amincissement de cette dernière. Le courant est progressivement diminué afin de réduire la vitesse d'abrasion et donc de limiter l'échauffement de la lame et la production de défauts. Quand l'épaisseur est inférieure à 1 μm , la lame est découpée et prélevée à l'aide du micromanipulateur. La lame prélevée possède une longueur d'environ 5 μm . Elle est fixée à l'aide d'un fin dépôt de Pt sur une grille de microscopie. L'amincissement final jusqu'à un critère dit de transparence aux électrons, réalisé à l'aide d'un courant dégressif (de quelques nA jusqu'à ~ 50 pA) et d'une énergie décroissante des ions Ga (30 à 1,5 kV), est opéré successivement de chaque côté en inclinant la lame de quelques degrés pour compenser l'ouverture angulaire du faisceau d'ions. La lame obtenue est finalement nettoyée à l'aide d'un faisceau d'ions d'une tension très faible (~ 1 kV) et pour des durées très courtes (quelques dizaines de secondes).

Dans le cadre de notre étude, les lames FIB sont réalisées sur des disques massifs déjà implantés avec des ions. Le prélèvement étant réalisé perpendiculairement à la surface implantée, l'observation au MET des lames FIB révèle la répartition en profondeur des défauts créés par l'irradiation. Ces échantillons sont communément appelés des sections transverses.

2.2.3. *Mesure d'épaisseur (Electron Energy Loss Spectrometry : EELS)*

La mesure de l'épaisseur des lames minces est importante pour l'obtention des densités de boucles et de lignes de dislocation et de bulles/cavités. La spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS) est une technique d'analyse basée sur l'interaction inélastique des électrons avec la matière. Les interactions inélastiques mettent notamment en jeu l'excitation de phonons, les transitions entre couches électroniques et l'excitation de plasmons. L'EELS renseigne par exemple sur l'épaisseur traversée par les électrons. Le matériau à analyser est exposé à un faisceau d'électrons de 200 keV qui vont traverser l'échantillon en perdant de l'énergie. La gamme des pertes d'énergie accessibles par la caméra/détecteur s'étend généralement jusqu'à environ 2000 eV.

Un spectre EELS, présentant l'intensité du signal en fonction de la perte d'énergie des électrons, est composée de 3 parties :

- La partie « zero-loss », se traduisant par un pic très intense et correspondant aux électrons transmis sans perte d'énergie.
- La partie « low-loss », correspondant aux électrons ayant interagi avec les électrons de valence des atomes de l'échantillon. Elle s'étend jusqu'à une perte d'énergie d'environ 50 eV.
- La partie « high-loss », correspondant aux électrons ayant interagi avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon.

La Figure 2-9 présente le spectre EELS d'un échantillon d'UO₂.

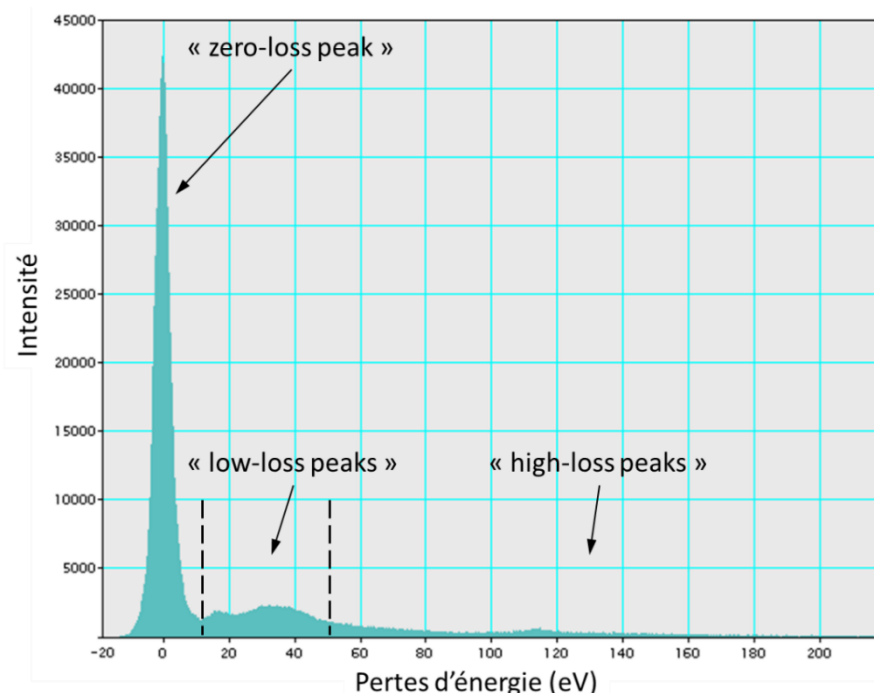


Figure 2-9: Spectre EELS d'un échantillon d'UO₂ acquis avec le logiciel Gatan DigitalMicrograph.

Une des méthodes pour obtenir l'épaisseur des échantillons est la log-ratio méthode. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, mais elle nécessite la connaissance du libre parcours moyen λ des électrons dans la matrice. L'épaisseur e de la lame mince s'obtient à partir de la formule suivante [119] :

$$e = \lambda \ln \frac{I_T}{I_0} \quad (2.1)$$

avec I_T l'intensité totale du spectre et I_0 l'intensité du pic « zero-loss ». Le libre parcours moyen des électrons, λ , dans le dioxyde d'uranium a été calculé par Degueldre *et al.* et estimé à 95,30 nm, pour certaines conditions d'acquisition [120]. Nous nous sommes donc mis dans des conditions équivalentes lors de nos mesures. Le rapport des intensités est mesuré à l'aide du logiciel Gatan DigitalMicrograph.

3. Conditions d'irradiations

Les échantillons ont été irradiés aux ions sur deux plateformes : JANNuS-Saclay et JANNuS-Orsay [121]. Les irradiations ont été réalisées à température ambiante sous vide secondaire ($< 5 \times 10^{-6}$ mbar). Afin d'étudier l'effet de couplage entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire, des irradiations en simple et en double faisceau (séquentielle et simultanée) ont été menées. Deux types de faisceaux ont été choisis : un faisceau de basse énergie, pour favoriser la formation de défauts nucléaires, et un faisceau de la plus haute énergie atteignable sur les plateformes afin de maximiser les pertes d'énergie électronique par rapport aux pertes d'énergie nucléaire. L'annexe 1 présente les deux plateformes plus en détails.

Les profils d'implantation ont été calculés à l'aide du logiciel SRIM en mode « full damage cascades » [43]. Par calculs de type Monte-Carlo, ce logiciel simule les interactions des ions avec la matière. Les pertes d'énergie électronique et nucléaire sont calculées et le nombre de déplacements par atome est déterminée. Les valeurs des énergies seuil de déplacement des atomes d'oxygène et d'uranium ont été fixées à 20 et 40 eV respectivement [122]. La quantité de déplacements créés par l'irradiation, donnée en dpa, est calculée avec la formule suivante :

$$n_{dpa} = \frac{(V_O + V_U) \times \Phi \times M}{x \times \rho \times N_A} \quad (2.2)$$

Avec V_O et V_U le nombre de lacunes respectivement d'oxygène et d'uranium par unité de longueur et par ion déterminé par SRIM, Φ la fluence, M la masse molaire d' UO_2 (270 g.mol^{-1}), x égal à 3, ρ la masse volumique ($10,63 \text{ g.cm}^{-3}$) et N_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). L'annexe 2 présente les calculs SRIM pour les différentes conditions d'irradiation.

3.1. JANNuS Saclay

La plateforme JANNuS-Saclay du CEA Saclay dispose de trois accélérateurs électrostatiques, pouvant être couplés dans une chambre d'irradiation dédiée, nommée « chambre triple faisceau ». Cette dernière est équipée d'une fibre optique permettant de réaliser des mesures *in situ* par spectroscopie Raman d'une même zone d'un échantillon pendant l'irradiation. Au cours de cette étude, l'ensemble des irradiations ont été suivies de manière *in situ*.

Toutes les irradiations ont été réalisées à température ambiante. La température est réglée par circulation d'azote liquide à l'intérieur de la chambre d'irradiation couplée à un four. Elle est suivie au cours de l'irradiation par des thermocouples. Une caméra thermique permet de caractériser l'échauffement sous faisceau de l'échantillon. Pour

éviter un échauffement trop important des échantillons sous irradiation, la valeur maximale de puissance déposée a été limitée à $0,4 \text{ W.cm}^{-2}$.

Les conditions d'irradiation ont été choisies de manière à favoriser soit le pouvoir d'arrêt électronique soit nucléaire des ions dans le dioxyde d'uranium. Le Tableau 2-1 résume les conditions d'irradiation choisies pour ce travail de thèse.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des paramètres d'irradiation employés. La valeur des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire a été moyennée sur $1 \mu\text{m}$, profondeur sondée par la spectroscopie Raman et la DRX. Les valeurs en dpa correspondent à la valeur maximale prise sur le premier $1 \mu\text{m}$.

ions	Energie (MeV)	Fluence maximum ($10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$)	Flux maximum ($10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$(dE/dx)_{\text{elec}}$ (keV.nm^{-1})	$(dE/dx)_{\text{nucl}}$ (keV.nm^{-1})	$\frac{(dE/dx)_{\text{elec}}}{(dE/dx)_{\text{nucl}}}$	Déplacement maximum (dpa)	$R_p \pm \Delta R_p$ (μm)
I^{2+}	0,9	7	0,5	0,2	1,8	0,10	4,5	$0,17 \pm 0,09$
Xe^{3+}	2	7	0,5	0,3	2,0	0,15	4,0	$0,35 \pm 0,17$
Fe^{9+}	27	8	1,3	10,8	0,10	108	0,2	$4,0 \pm 1,1$
Ar^{6+}	14	8	1,2	6,8	0,07	97	0,15	$3,2 \pm 0,5$
Si^{4+}	8,3	8	1,0	4,9	0,05	98	0,1	$2,4 \pm 0,4$

Afin d'étudier l'influence des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement balistique, différentes campagnes d'irradiation ont été menées :

- des irradiations simple faisceau, favorisant l'endommagement nucléaire, avec des ions I^{2+} 900 keV ou Xe^{3+} 2 MeV,
- des irradiations simple faisceau, favorisant l'endommagement électronique, avec des ions Fe^{9+} 27 MeV, Ar^{6+} 14 MeV ou Si^{4+} 8,3 MeV,
- des irradiations avec un faisceau « haute » énergie (Fe^{9+} 27 MeV) sur des échantillons pré-endommagés avec des ions I^{2+} 900 keV. Ce type d'irradiation est nommé : irradiation séquentielle,
- des irradiations double faisceau, où les deux faisceaux d'ions (I^{2+} 900 keV & Fe^{9+} 27 MeV ou I^{2+} 900 keV & Ar^{6+} 14 MeV ou Xe^{3+} 2 MeV & Si^{3+} 8,3 MeV) sont envoyés de façon simultanée sur la cible à irradier, pour étudier l'effet couplé entre l'endommagement nucléaire et les excitations électroniques. Ce type d'irradiation est nommé : irradiation simultanée.

Les irradiations étaient dimensionnées pour obtenir des doses comparables entre les irradiations simple faisceau et les irradiations double faisceau correspondantes. Cependant, en raison de problèmes techniques lors des irradiations, la fluence atteinte en simple faisceau pour les ions I de 900 keV (fluence visée : 7×10^{14} I.cm⁻²) n'a pas pu être atteinte en double faisceau (fluence atteinte : 4×10^{14} I.cm⁻²) (Annexe 3).

3.2. JANNuS Orsay

Une campagne d'irradiations a été menée sur les accélérateurs IRMA (implanteur 190 kV de source Bernas-Nier) et ARAMIS (Tandem de 2 MV) de la plateforme JANNuS Orsay, situé sur le campus universitaire de l'université Paris-Sud. Les faisceaux d'ions générés par ces deux accélérateurs peuvent être couplés à un MET. Ce couplage permet le suivi *in situ* de l'évolution de la microstructure d'une lame mince d'UO₂ sous irradiation. Les irradiations ont toutes été réalisées à température ambiante.

Notre but a été de maximiser les pertes d'énergie électronique dans les conditions expérimentales accessibles sur la plateforme. Le Tableau 2-2 présente les conditions d'irradiation choisies pour la campagne d'irradiation à JANNuS Orsay.

Tableau 2-2 : Récapitulatif des paramètres d'irradiation employés. La valeur des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, et les valeurs en dpa, ont été moyennée sur 100 nm (épaisseur maximale des échantillons caractérisés au MET).

ions	Energie (MeV)	Fluence maximum (10 ¹⁴ at.cm ⁻²)	Flux maximum (10 ¹¹ at.cm ⁻² .s ⁻¹)	(dE/dx) _{élec} (keV.nm ⁻¹)	(dE/dx) _{nucl} (keV.nm ⁻¹)	$\frac{(dE/dx)_{élec}}{(dE/dx)_{nucl}}$	Déplacement maximum (dpa)	R _p ± ΔR _p (μm)
Xe ³⁺	0,39	5	1	0,3	3,1	0,1	4,0	0,07 ± 0,05
Si ³⁺	6	5	2	5,2	0,05	104	0,05	1,93 ± 0,65

L'irradiation favorisant l'endommagement nucléaire a été réalisée à l'aide de l'accélérateur IRMA de la plateforme JANNuS Orsay avec des ions Xe³⁺ de 390 keV.

L'irradiation favorisant l'endommagement électronique a été réalisée avec des ions Si³⁺ de 6 MeV à l'aide de l'accélérateur ARAMIS de la plateforme JANNuS Orsay.

Afin d'étudier l'influence des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement balistique, quatre irradiations ont été menées :

- une irradiation simple faisceau avec des ions Xe³⁺ de 390 keV pour étudier la cinétique d'endommagement d'UO₂ dans le cas des pertes d'énergie nucléaire,

- une irradiation simple faisceau avec des ions Si^{3+} de 6 MeV pour l'étude de l'évolution de la microstructure dans le régime des pertes d'énergie électronique,
- une irradiation séquentielle avec des ions Si^{3+} de 6 MeV sur un échantillon pré-endommagé avec des ions Xe^{3+} de 390 keV pour observer l'effet des pertes d'énergie électronique sur une microstructure déjà fortement endommagée,
- une irradiation simultanée avec des ions Si^{3+} de 6 MeV et des ions Xe^{3+} de 390 keV afin de déterminer l'effet couplé des pertes d'énergie nucléaire et électronique sur la microstructure.

4. Caractérisations des échantillons irradiés aux ions

Trois techniques de caractérisation ont été couplées lorsque cela était possible, pour chaque condition d'irradiation (tableaux 1 et 2) afin de sonder différents types de défauts avec différentes sensibilités. Par ailleurs, la caractérisation de certains échantillons a été effectuée de manière *in situ* au cours de l'irradiation. Les pertes d'énergie des ions variant avec la profondeur, une attention particulière a été apportée à la profondeur sondée par chaque technique de caractérisation. En effet, il est primordial de savoir de quelle(s) zone(s) d'implantation provient le signal détecté. En spectroscopie Raman et en DRX en incidence rasante, seul le premier micromètre est sondé. Dans la configuration Bragg-Brentano, la zone sondée varie entre 1 et 3 μm en fonction de la raie considérée. Ainsi, dans le cas des irradiations de plus basse énergie, la zone sondée correspond à la zone d'implantation des ions (plutôt proche surface) avec une partie de zone non irradiée alors que lors des irradiations de plus « haute » énergie, la zone sondée correspond à la zone des pertes d'énergie électronique majoritaires. Toutes les caractérisations en spectroscopie Raman ont été comparées à des analyses en profondeur (par le biais de sections transverses). Les analyses MET ont été réalisées sur des sections transverses (prélèvement par FIB).

4.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse non destructive pour la caractérisation de la structure cristalline. Elle est basée sur l'interférence constructive d'un faisceau de rayons X diffusé à des angles spécifiques pour chaque famille de plans réticulaires présents dans l'échantillon étudié. Elle permet notamment l'étude des déformations élastiques, liées à la présence de défauts dans la maille, se produisant au sein d'un matériau soumis à l'irradiation. La caractérisation de nos échantillons a été réalisée sur le diffractomètre de type Bruker D8 du laboratoire UO₂ du CEA Cadarache. La source de rayons X utilisée est une anode en cuivre de longueur d'onde $K_{\alpha,1}$ (1,5406 Å) et $K_{\alpha,2}$ (1,5444 Å). La taille du faisceau de rayons X est de l'ordre de 5 mm ce qui permet de sonder de l'ordre de 10^{15} grains. L'acquisition des diffractogrammes a été faite (i) dans la configuration θ - θ avec un montage de Bragg-Brentano avec des pas de 0,01 ° et des temps de comptage de 0,5 s et (ii) dans la configuration incidence rasante, avec un angle d'incidence fixe de 10 °, des pas de 0,01 ° et des temps de comptage de 4 s.

4.1.1. Principe

Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser et le rayonnement diffracté est détecté à un angle défini, dit angle de Bragg, θ_B , donné par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (2.3)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, θ_B l'angle de déviation entre le rayon X incident et le rayon X diffracté, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallographiques du matériau étudié et h , k et l les indices de Miller du plan diffractant considéré. De d_{hkl} , on déduit le paramètre de maille a_{hkl} , qui, pour une structure cubique, est donné par la relation :

$$a_{hkl} = \frac{n \times \lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \sin \theta} \quad (2.4)$$

Par conséquent, sur chaque diffractogramme, il est possible d'associer chaque doublet de pics (radiations $K_{\alpha,1}$ et $K_{\alpha,2}$, cf. ci-après), observé à un angle particulier, à une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$. La Figure 2-10 présente un exemple de diffractogramme d'un échantillon d' UO_2 non irradié avec l'indexation de tous les pics observés.

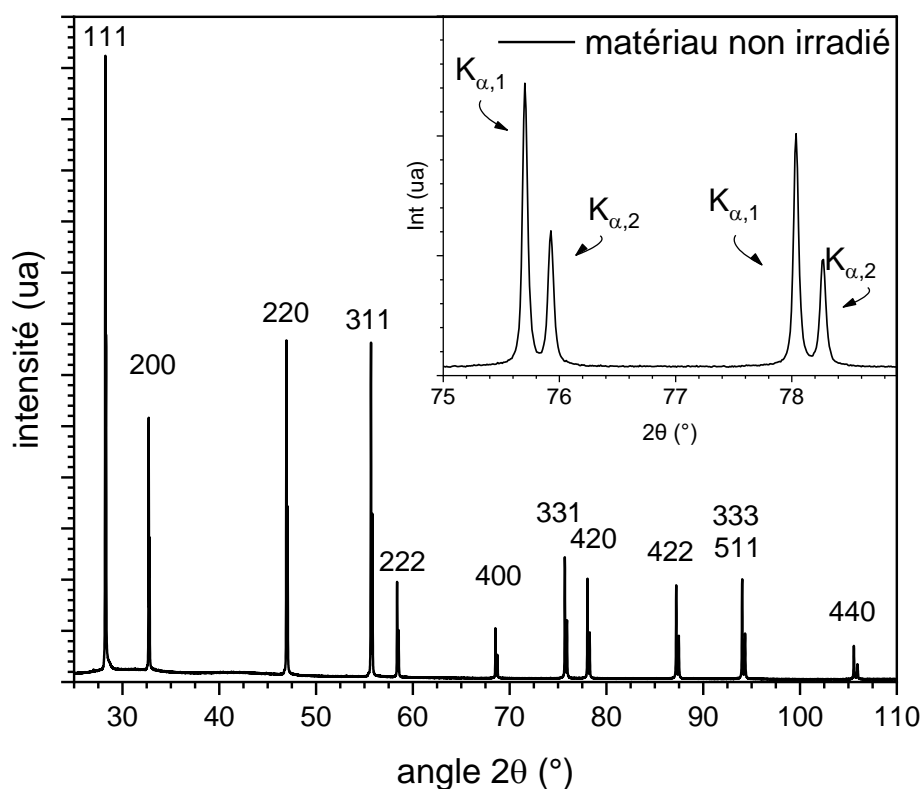


Figure 2-10 : Diffractogramme d'un échantillon UO_2 non irradié avec indexation des pics. Un agrandissement du diffractogramme au voisinage des raies de diffraction $\{331\}$ et $\{420\}$ est présenté dans l'inset.

Les diffractogrammes acquis au cours de cette étude ont été obtenus selon deux géométries, représentées à la Figure 2-11 : en géométrie Bragg-Brentano et en incidence rasante.

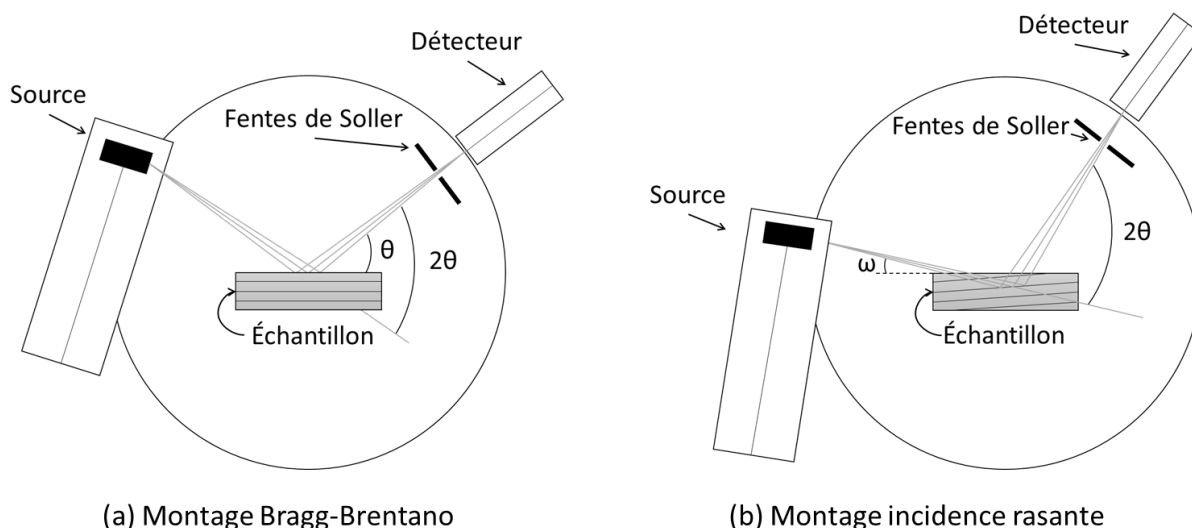


Figure 2-11 : Montages selon la géométrie Bragg-Brentano (a) ou en incidence rasante (b).

Le montage en géométrie Bragg-Brentano a la configuration dite « $\theta - \theta$ » où l'échantillon est immobile (Figure 2-11(a)). La source et le détecteur de rayons X se déplacent de façon symétrique sur le goniomètre, ce qui signifie que l'angle d'incidence des rayons X est égal à l'angle d'émergence θ ; l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc égal à 2θ , angle où se trouve le détecteur. Dans cette configuration symétrique, les plans diffractants sont donc toujours parallèles à la surface de l'échantillon et lorsque ces derniers sont en condition de Bragg ($\theta = \theta_B$), il y a apparition d'un pic de diffraction. L'étude du diffractogramme complet permet alors d'avoir une évaluation précise du paramètre de maille selon la normale à la surface (qui peut être différent de celui dans le plan parallèle à la surface car il se produit une distorsion sous irradiation). L'acquisition des diffractogrammes dans cette géométrie a été faite avec des pas de $0,01^\circ$, des temps de comptage de 0,5 s et sur une plage angulaire allant de 20 à 145° . Dans cette configuration d'analyse, la profondeur sondée dépend de la raie considérée et est comprise entre 1 et $3 \mu\text{m}$.

Le montage en incidence rasante diffère du précédent car seul le détecteur se déplace sur le goniomètre (Figure 2-11(b)). La source de rayons X reste à une position fixe, proche de l'axe de la surface de l'échantillon ; l'angle d'incidence, ω , n'est alors plus égal à l'angle d'émergence. Avec des faibles valeurs de ω , il est possible de limiter la profondeur analysée (qui reste constante pour toutes les raies), ce qui est important pour notre étude pour s'affranchir de la zone d'arrêt des ions rapides. Nous avons fixé l'angle d'incidence ω à 10° ce qui correspond à une profondeur de pénétration des rayons X de $\sim 1,5 \mu\text{m}$ [123]. Cette géométrie permet de faire diffracter des plans, non parallèles à la surface, inatteignables en géométrie Bragg-Brentano et de faire varier l'angle d'orientation du vecteur de diffraction (angle d'Euler généralement nommé ψ , cf. Figure 2-14) afin de mettre en œuvre la méthode des $\sin^2\psi$ qui permet d'obtenir

l'état de contraintes de la couche implantée. L'acquisition des diffractogrammes a été faite avec des pas de $0,01^\circ$ et des temps de comptage de 4 s pour les montages en incidence rasante sur une plage allant de 25 à 110° .

Le montage en incidence rasante est généralement employé dans l'analyse des couches minces déposées sur un substrat de nature différente. Dans le cas de notre étude, l' UO_2 possède une couche irradiée endommagée, limitée en profondeur (en fonction des conditions d'irradiation), que l'on peut assimiler à une couche mince déposée sur un substrat, le dioxyde d'uranium non irradié (Figure 2-12).

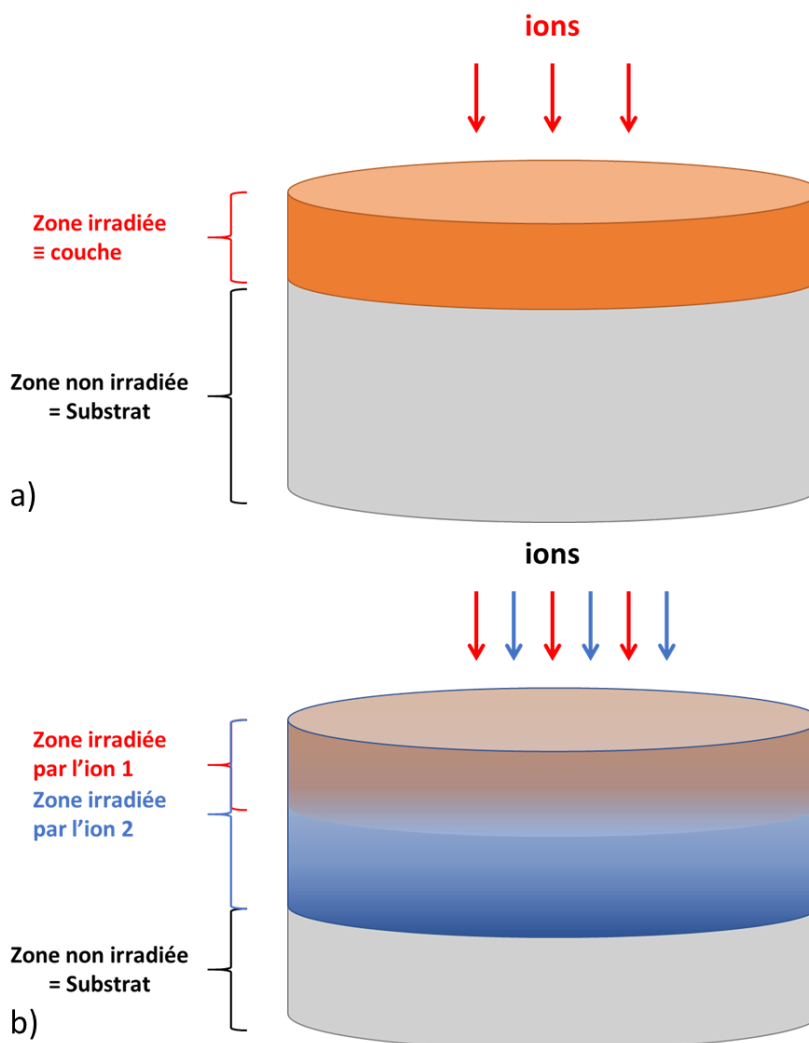


Figure 2-12 : Illustration de la zone irradiée en surface du matériau après irradiation (a) en simple faisceau et (b) en double faisceau.

4.1.2. Méthode des $\sin^2\psi$

Au cours de l'irradiation, des défauts sont introduits dans le cristal d' UO_2 entraînant une augmentation du volume de la maille cristalline élémentaire de paramètre a_0 . La « nouvelle » maille ainsi générée possède un paramètre de maille a_{hkl}^{irr} plus important que le paramètre de maille initial (Figure 2-13(a)). Cependant, cette couche irradiée est

maintenue par le matériau non irradié qui conserve le paramètre de maille a_0 . La couche irradiée est donc sous contrainte dans le plan parallèle à la surface qui se déforme pour s'adapter aux paramètres de l'UO₂ non irradié. En réaction, par effet Poisson, la couche irradiée se déforme selon la direction perpendiculaire à la surface (Figure 2-13(b)). Le paramètre de maille des plans parallèles à la surface retrouve sa valeur originelle (celle du matériau non irradié a_0) et celui perpendiculaire à la surface devient $a_{hkl}^{irr,z}$, supérieur à a_{hkl}^{irr} .

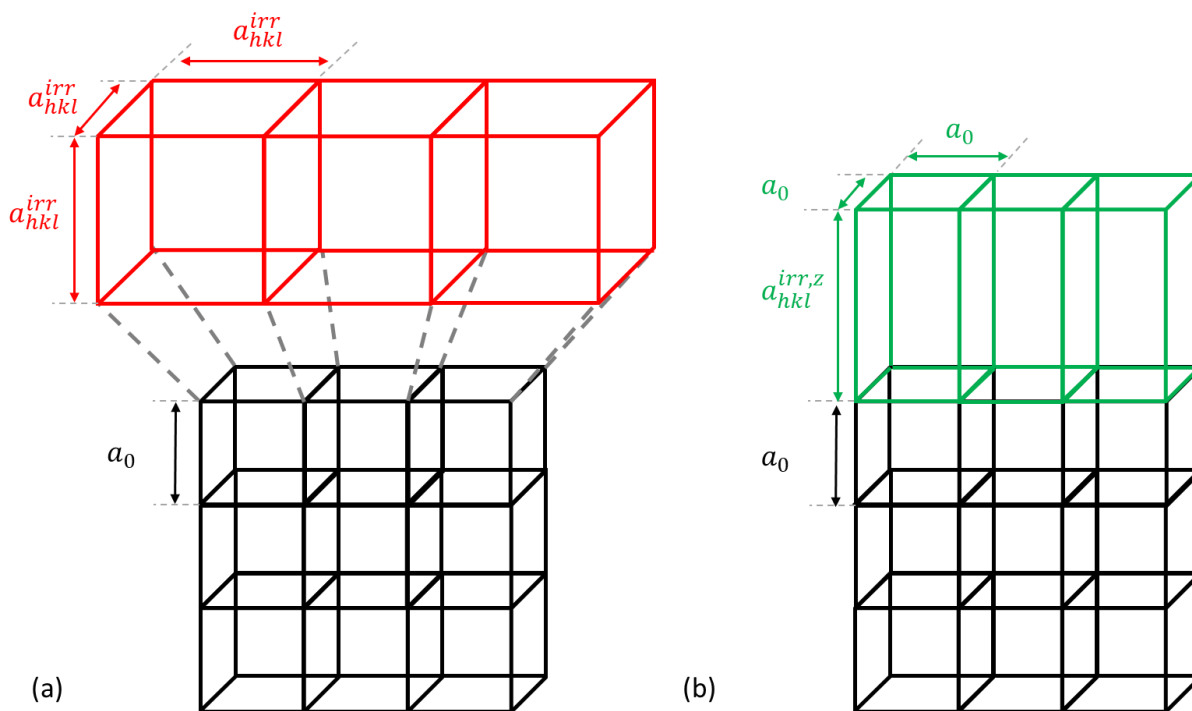


Figure 2-13 : Décomposition de la déformation en deux étapes par la pensée, (a) le volume de la maille irradiée augmente à la suite de l'introduction des défauts par l'irradiation et (b) la couche irradiée, contrainte par le matériau non irradié, se déforme selon la direction perpendiculaire à la surface par effet Poisson.

Le principe de la méthode des $\sin^2\psi$ est de prendre comme jauge de déformation le paramètre de maille d'une famille de plans (h,k,l) dans une direction donnée. Ainsi, cette méthode permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'état de contrainte, via la déformation élastique, de la couche irradiée. Elle repose sur deux théories différentes : la diffraction des rayons X et l'élasticité linéaire [124, 125]. Ce modèle repose, dans notre cas, sur les hypothèses suivantes :

- état de contrainte équi-biaxial dans le volume irradié,
- matériau polycristallin homogène, continu et isotrope,
- état macroscopique de contraintes et de déformations homogènes dans le volume irradié,
- déformations et contraintes de nature élastique.

Pour l'application de cette méthode, il est nécessaire de définir trois référentiels présentés à la Figure 2-14 :

- *Référentiel cristallographique.* Ce référentiel est défini par le vecteur unitaire de la maille du réseau. Il caractérise la structure cubique de l'UO₂.
- *Référentiel échantillon.* Ce référentiel est défini par les vecteurs \vec{e}_n . Le vecteur \vec{e}_3 correspond à la normale à la surface de l'échantillon.
- *Référentiel laboratoire.* Ce référentiel est obtenu par rotation du repère échantillon autour de l'axe \vec{e}_3 d'un angle ϕ puis en inclinant de nouveau ce système d'un angle ψ par rapport à l'axe \vec{e}_3 . L'axe du vecteur \vec{L}_3 ainsi obtenu coïncide avec la direction du vecteur de diffraction.

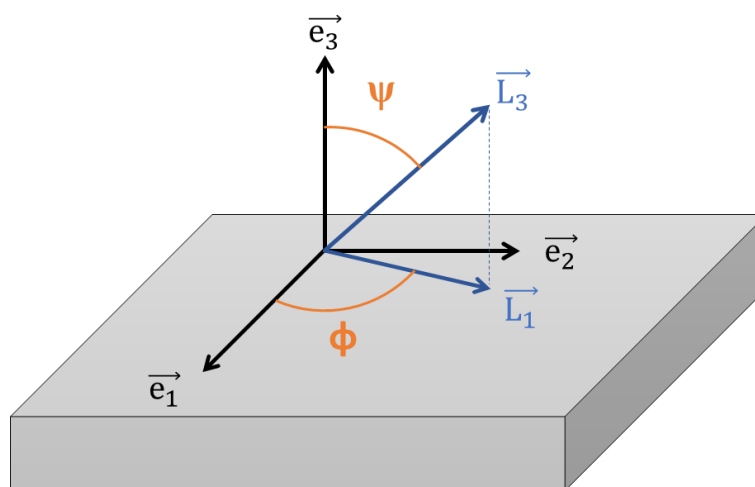


Figure 2-14 : Représentation des repères échantillon illustré par les vecteurs « e » et laboratoire par les vecteurs « L_n » (avec n = 1, 2 ou 3). ψ et ϕ sont les angles d'Euler.

Les déformations et les contraintes sont respectivement représentées par les symboles ε et σ .

En mesurant le décalage angulaire entre le pic lié à l'irradiation et le pic du matériau non irradié, il est possible d'en déduire la déformation élastique pour chaque famille de plans hkl. La déformation $\varepsilon_{hkl}^{\psi,\phi}$ de la couche irradiée est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{hkl}^{\psi,\phi} = \frac{a_{hkl}^{\psi,\phi} - a_0}{a_0} \quad (2.5)$$

Avec a_0 le paramètre de maille libre de contrainte, soit celui du substrat qui n'a pas été affecté par l'irradiation (*cf* Figure 2-13). Graphiquement, les déformations seront représentées par les évolutions du paramètre de maille en fonction de l'angle ψ . Les tenseurs de contraintes associés peuvent également être définis.

Pour la configuration illustrée à la Figure 2-13(a), la matrice est dilatée et son paramètre de maille évolue de a_0 à a_{hkl}^{irr} . La matrice cristalline dilatée par l'irradiation est donc caractérisée par le tenseur :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{hyd} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{hyd} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{hyd} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Ce nouveau paramètre de maille ($a_{hkl}^{irr} > a_0$) est défini par la déformation hydrostatique donnée par :

$$\varepsilon_{hyd} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{a_{hkl}^{irr} - a_0}{a_0} \quad (2.7)$$

Avec ΔV la variation de volume de la maille lié à l'irradiation. On obtient ainsi, en fonction de $\sigma_{hyd} = K \frac{\Delta V}{V}$, la relation :

$$a_{hkl}^{irr} = a_0 \left(1 + \frac{1 - 2\nu}{E} \sigma_{hyd} \right) \quad (2.8)$$

Le paramètre de maille de la couche irradiée varie proportionnellement à l'amplitude de la contrainte hydrostatique induite.

Cependant, comme illustré par la configuration de la Figure 2-13(b), la couche irradiée est soumise à une contrainte biaxiale. En effet, elle n'est pas libre de gonfler dans toutes les directions : elle est contrainte par le substrat dans le plan parallèle à la surface et en réaction, elle se déforme selon la perpendiculaire à la surface. La maille de la couche irradiée fixée sur le substrat est caractérisée par le tenseur :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{hyd} + \sigma_{fix} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{hyd} + \sigma_{fix} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{hyd} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Cette déformation de la couche irradiée est donnée par :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{fix} \sin^2 \psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{fix} = \frac{a_{hkl}^{irr,z} - a_{hkl}^{irr}}{a_{hkl}^{irr}} \quad (2.10)$$

On obtient alors :

$$a_{hkl}^{irr,z} = a_0 \left(1 + \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{fix} \sin^2 \psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{fix} + \frac{1 - 2\nu}{E} \sigma_{hyd} \right) \quad (2.11)$$

En reliant les contraintes présentes dans l'échantillon aux paramètres de maille déterminés expérimentalement [126], on obtient :

$$a_{hkl}^{\psi,\phi} = a_0 \left(1 + \frac{1 - 2\nu}{E} \times \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \times (1 - \sin^2 \psi) \times \sigma_{hyd} \right) \quad (2.12)$$

Avec ν le coefficient de Poisson de UO_2 égal à 0,3 et E le module d'Young, égal à 232 GPa [127].

Cette équation peut être réduite à :

$$a_{hkl}^{\psi,\phi} = (B - \sigma_{hyd} \sin^2 \psi) \quad (2.13)$$

Avec :

$$B = \left(a_0 + a_0 \times \frac{1-2\nu}{E} \times \frac{1+\nu}{1-\nu} \times \sigma_{hyd} \right) \quad (2.14)$$

La contrainte hydrostatique est donc proportionnelle à la pente de la droite $a_{hkl}^{\psi, \phi} = f(\sin^2 \psi)$.

La relation entre contrainte hydrostatique et contrainte biaxiale de fixation imposée par le matériau non irradié sous-jacent est donnée par :

$$\sigma_{//} = \frac{1-2\nu}{1-\nu} \times \sigma_{hyd} \quad (2.15)$$

Expérimentalement, pour différentes valeurs d'angle ψ , on mesure un paramètre de maille associé. La Figure 2-15 présente, de façon théorique, les droites obtenues pour deux valeurs de contraintes.

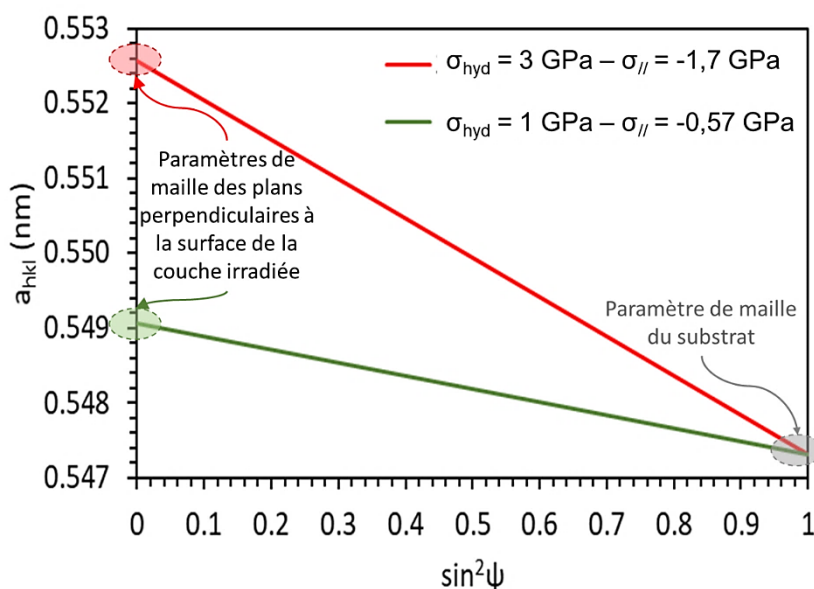


Figure 2-15 : Evolution de paramètre de maille en fonction de $\sin^2 \psi$ d'un échantillon soumis à une contrainte hydrostatique de 3 GPa (courbe rouge) et de 1 GPa (courbe verte).

Le paramètre de maille libre de contrainte a_0 est égal à celui du substrat. Le paramètre de maille des plans parallèles à la surface de l'échantillon varie proportionnellement à la contrainte engendrée par l'irradiation dans la couche déformée. L'évolution de la pente est également proportionnelle à celle de la contrainte.

4.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir une image en projection (sur toute la profondeur traversée par les électrons) d'un objet mince, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, à l'aide d'un faisceau d'électrons rapides. Le MET nous a permis de mesurer, quantifier et caractériser l'évolution de la microstructure en termes de défauts

étendus (dislocations et bulles/cavités) induite par les différentes irradiations avec des ions (cf. Tableau 2-1 et Tableau 2-2).

Les études *ex situ*, sur des lames préparées par FIB, ont été réalisées sur le MET TALOS F200S de marque FEI du CEA Cadarache. La tension maximale d'accélération des électrons est de 200 kV. Sa résolution spatiale de 0,19 nm et sa source électronique est de type FEG (de l'anglais, Field Emission Gun). Le MET TALOS du CEA Cadarache dispose d'une caméra CETA 2 de la marque FEI, permettant une définition maximale de 4K×4K.

Le suivi *in situ* de l'endommagement au cours de l'irradiation, sur des lames issues de préparation tripode, a été réalisé sur le MET de marque FEI de type TECNAI G2 20 Twin fonctionnant avec des électrons de 200 keV, jumelé à deux accélérateurs d'ions, dont dispose la plateforme d'irradiation JANNuS Orsay. Sa résolution spatiale est de 0,27 nm. Sa source électronique est un cristal de LaB₆.

4.2.1. Principe de fonctionnement

La colonne du MET est constituée d'un canon et d'un accélérateur d'électrons, de deux ou trois lentilles magnétiques qui forment le système condenseur, d'une lentille objectif, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection, d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du cliché de diffraction (Figure 2-16).

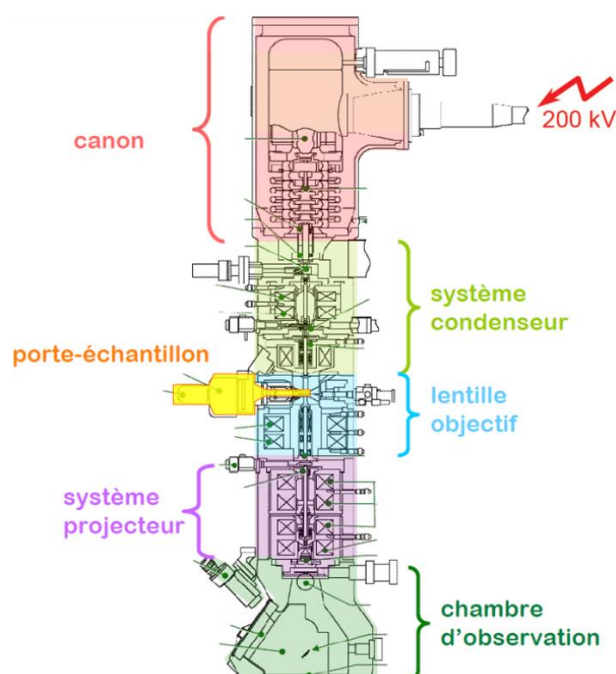


Figure 2-16 : Représentation schématique des différents composants d'un MET [128].

Afin que les électrons se propagent, le système est mis sous vide grâce à un système de vide différentiel. Un vide plus important est requis au niveau de l'échantillon et du canon à électrons, de l'ordre de 10^{-4} ou 10^{-8} Pa selon le type de canon. L'échantillon s'insère au milieu de la colonne. Le faisceau d'électrons est extrait d'une cathode (pointe de W ou cristal de LaB_6) par chauffage par effet Joule ou par effet de champ. Les électrons sont accélérés par une haute tension de l'ordre de quelques centaines de kilovolts au niveau du canon. Les électrons accélérés sont ensuite focalisés sur l'échantillon par les champs magnétiques des lentilles formant le système condenseur. Les électrons traversant l'échantillon sont alors captés par différents détecteurs, une caméra numérique ou un écran fluorescent. La lentille objectif donne à partir du faisceau d'électrons qui a traversé l'objet cristallin un diagramme de diffraction dans son plan focal image et une image dans son plan image. Les lentilles étant électromagnétiques, il est possible de faire varier continûment leur distance focale. Le système de projection conjugue alors l'écran d'observation/la caméra soit avec le plan image objectif (pour former l'image de l'objet), soit avec le plan focal objectif (pour obtenir le diagramme de diffraction) (Figure 2-17).

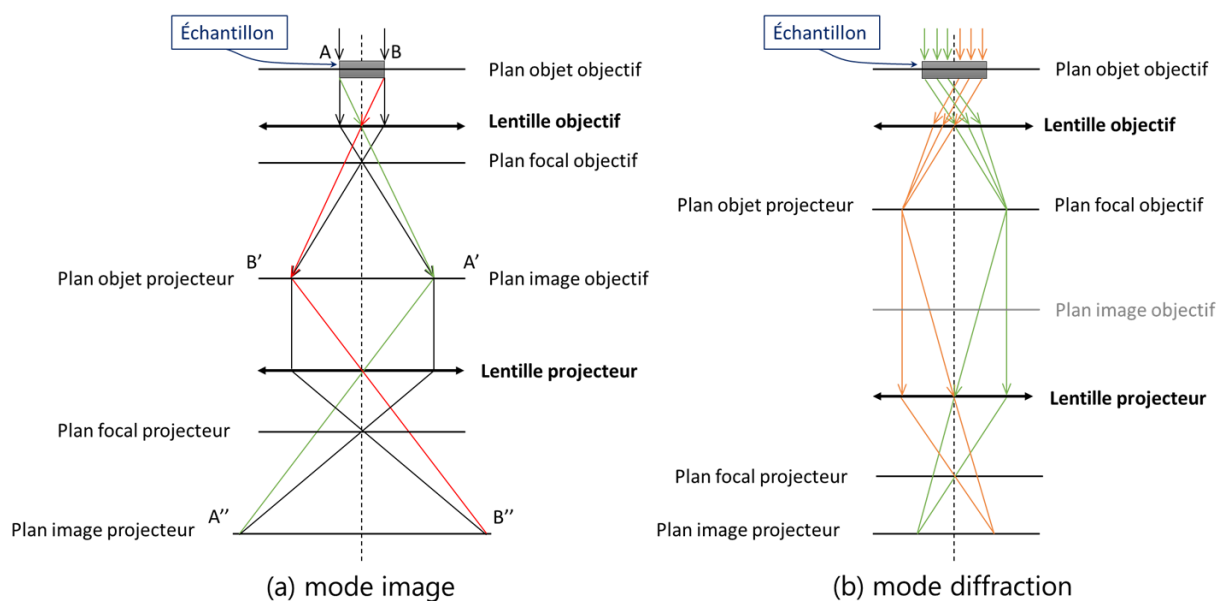


Figure 2-17 : Schéma de principe (a) du mode image et (b) du mode diffraction au microscope électronique à transmission [58].

4.2.2. Contrastes des images et des défauts

Le contraste des images MET résulte de la diffusion du faisceau incident par l'échantillon. En effet, seule une partie du faisceau d'électrons incident est diffusée par l'échantillon. Par conséquent, le contraste de l'image est lié à la variation de l'intensité des faisceaux transmis et diffusés entre 2 zones adjacentes. Généralement, le contraste obtenu est trop faible pour obtenir une image exploitable. Pour améliorer le contraste, l'un ou l'autre des faisceaux (transmis ou diffusé) est sélectionné, par un diaphragme

de contraste situé dans le plan focal de la lentille objectif par exemple. Si le faisceau transmis est sélectionné, l'image est dite en « champ clair », tandis que si l'image est prise à partir d'un faisceau diffracté, celle-ci sera dite en « champ sombre ».

L'amplitude, mais aussi la phase, de l'onde électromagnétique peuvent changer en traversant l'échantillon, et ces deux types de changement peuvent donner lieu à un contraste d'image. Ainsi deux types de contraste sont à distinguer : le contraste d'amplitude et le contraste de phase.

Pour observer les dislocations, les contrastes utilisés sont les contrastes d'amplitude, et plus particulièrement le contraste de diffraction.

Le contraste de diffraction est un contraste dû aux électrons diffractés par les plans cristallographiques répondant à la loi de Bragg. En inclinant l'échantillon, il est possible de l'orienter de telle sorte qu'une seule famille de plans soit en condition de Bragg : c'est la condition « deux ondes ».

Il est donc possible, grâce à ce type de contraste, d'identifier la présence de défauts étendus (boucles et lignes de dislocation). En effet, si l'orientation du cristal est proche des conditions de diffraction de Bragg, les conditions de diffraction sont vérifiées au voisinage de la perturbation locale du réseau cristallin engendrée par la présence de la dislocation. Les électrons seront alors fortement déviés à l'approche des dislocations qui apparaîtront sous forme de lignes sombres en champ clair et sous forme de lignes blanches en champ sombre (Figure 2-18). Il est important de noter que pour certains vecteurs de diffraction les dislocations seront éteintes (invisibles).

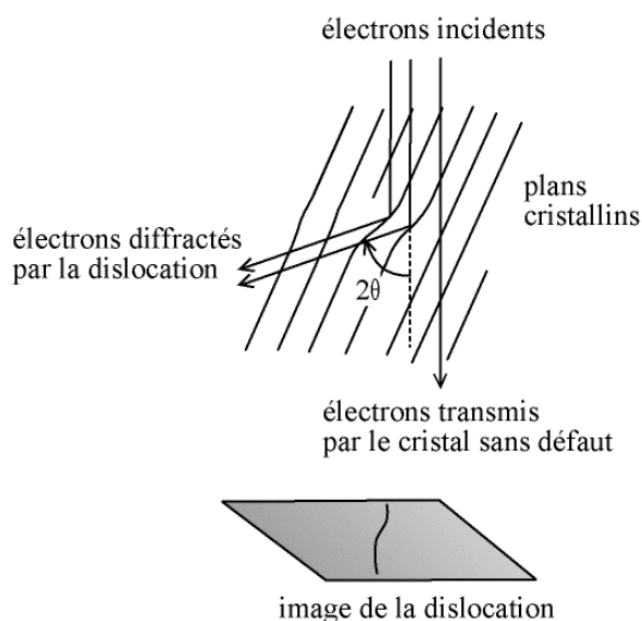


Figure 2-18 : Représentation du contraste de diffraction d'une ligne de dislocation au MET.

Pour des boucles de dislocation de diamètre inférieur à 5-10 nm, le contraste peut être du type noir/blanc, ou selon la position de la boucle dans la lame (en profondeur), sous la forme d'un point noir. La taille de la boucle semble également changer avec sa position dans la lame. Parfois les boucles ont des contrastes plus complexes, comme ceux qualifiés d'« aile de papillon » ou de « grain de café » [119].

Les plus grosses boucles de dislocation apparaissent sous forme de cercle ou d'ellipse.

L'observation des bulles/cavités contenues dans l'échantillon se fait par une série de défocalisations de l'image, faisant apparaître une forme particulière du contraste de phase : les contrastes de Fresnel [129, 130]. Ce type de contraste est visible hors de la position focale de la lentille objectif dès lors que deux phases de densités différentes coexistent dans l'échantillon. En condition de focalisation, la bulle est invisible. En condition de sur-focalisation, la bulle apparaît sous forme d'un point noir entouré d'une frange blanche, alors qu'en condition de sous-focalisation, la bulle apparaît sous forme d'un point blanc entouré d'une frange noire. Il est important de noter que la taille mesurée des bulles/cavités est forcément supérieure à la taille réelle [92]. Pour des objets sub-nanométriques, cette taille mesurée dépend très fortement du niveau de défocalisation appliqué. Ce dernier est lié aux conditions d'observation (type de source d'électrons, grandissement) [93].

4.2.3. *Mesure des densités des défauts étendus*

Après avoir choisi une zone à étudier sur l'image MET, toutes les boucles de dislocation et bulles/cavités présentes sont comptées et mesurées manuellement.

Les bulles/cavités sont comptées et mesurées manuellement à l'aide du logiciel GIMP 2.10.8 par superposition des images sur et sous-focalisées ; pour s'assurer que chaque « point noir » comptabilisé sur les images sur-focalisées correspond bien à un « point blanc » sur les images sous-focalisées. La zone étudiée pour les lames FIB est une zone proche de la surface d'implantation (dans les 300 premiers nanomètres), pour à la fois être dans la zone d'implantation de l'ion basse énergie et dans la partie la plus fine de la lame. En effet, plus on s'éloigne de la surface d'implantation, plus les contrastes dus aux bulles/cavités sont difficiles à apprécier à cause de l'épaisseur croissante de la lame mince. L'incertitude sur la densité des bulles/cavités est principalement liée à l'incertitude statistique et à l'incertitude sur l'épaisseur de la zone étudiée. L'incertitude sur la taille mesurée des cavités est liée à l'incertitude statistique et à la netteté du contraste. Ces incertitudes sont données par les mêmes formules que celles fournies pour les boucles de dislocation (voir ci-dessous).

Pour les boucles, afin de comparer différents échantillons, il est important d'utiliser toujours le même vecteur de diffraction. En effet, selon le vecteur de diffraction utilisé, le nombre de boucles éteintes diffère. Dans un matériau de structure cubique à faces centrées (CFC) et comportant une population homogène de boucles de dislocation

dont le vecteur de Burgers est selon la direction $\langle 110 \rangle$, la moitié des boucles sont invisibles pour un vecteur de diffraction selon la direction $\langle 111 \rangle$, 1/3 selon la direction $\langle 200 \rangle$ et 1/6 selon la direction $\langle 220 \rangle$ [131].

Réalisée manuellement à l'aide du logiciel ImageJ, la mesure du diamètre des boucles de dislocation est effectuée selon le plus grand axe lorsque la boucle apparaît sous forme d'ellipse. L'incertitude sur la taille des boucles et des bulles est principalement liée à la netteté du contraste observé sur l'image et à la statistique. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta\varnothing \approx \varnothing \times \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta px}{\varnothing}\right)^2} \quad (2.16)$$

Avec \varnothing le diamètre moyen des boucles, N le nombre de boucles mesurées et Δpx l'incertitude liée au pixel (à la netteté du contraste).

L'incertitude sur la densité dépend de l'incertitude statistique, de l'incertitude sur la surface mesurée et de l'incertitude sur l'épaisseur de la zone étudiée. L'incertitude sur la surface mesurée est négligée car elle est égale à la largeur du trait qui délimite la zone choisie. L'incertitude sur la densité est donc donnée par l'expression suivante :

$$\Delta d \approx d \times \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2} \quad (2.17)$$

Avec d la densité de boucles et e l'épaisseur de l'échantillon. L'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon est estimée à 10 % [132].

La densité de lignes de dislocation est déterminée par la mesure de la longueur totale des lignes présentes dans la zone étudiée. Afin de ne pas confondre boucle et ligne de dislocation, nous avons considéré que tout objet fermé était une boucle de dislocation. L'incertitude sur les lignes est majoritairement liée à l'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon, estimée à 10 % [132]. L'incertitude sur la mesure de la longueur de la ligne, de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre, est négligeable en comparaison des autres incertitudes.

4.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la diffusion inélastique de la lumière mettant en jeu les vibrations élémentaires de la matière. Elle permet de quantifier les évolutions de désordre local au cours de l'irradiation. Les caractérisations ont été réalisées sur le spectromètre InVia Reflex de la

société Renishaw du CEA Saclay. Il utilise un laser vert de longueur d'onde 532 nm. La profondeur sondée par ce dernier est de $\sim 1 \mu\text{m}$.

4.3.1. Principe de la diffusion Raman

Une matière soumise à une radiation monochromatique peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser l'onde incidente. L'effet Raman concerne uniquement le phénomène de diffusion. Il ne concerne, par conséquent, qu'une partie des photons incidents. La majeure partie de ces photons est diffusée à la même fréquence que l'onde excitatrice : on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. L'autre partie des photons diffusés (de l'ordre de 1 photon sur 10^6 photons émis) possède une fréquence différente de celle de la lumière incidente. Ce phénomène est appelé diffusion Raman (ou diffusion inélastique). Les fréquences de la diffusion Raman sont caractéristiques des espèces moléculaires sondées.

La Figure 2-19 représente les états vibrationnels possibles lors de l'excitation d'un atome. Les atomes de l'échantillon à analyser sont excités par une lumière monochromatique (laser), de fréquence ν_0 , vers un niveau virtuel compris entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Sous l'effet de l'excitation, le cristal diffuse deux types de rayonnement :

- Un rayonnement diffusé élastiquement, c'est-à-dire sans modification d'énergie du photon incident. C'est la diffusion Rayleigh.
- Un rayonnement diffusé inélastiquement, c'est-à-dire avec modification de l'énergie du photon incident. C'est la diffusion Raman. Cette dernière se décompose en deux contributions :
 - Le photon émis possède une énergie inférieure au photon exciteur, sa fréquence est inférieure à celle de l'onde excitatrice, on parle de diffusion Stokes,
 - Le photon émis possède une énergie supérieure au photon exciteur, sa fréquence est supérieure à celle de l'onde excitatrice, on parle de diffusion anti-Stokes.

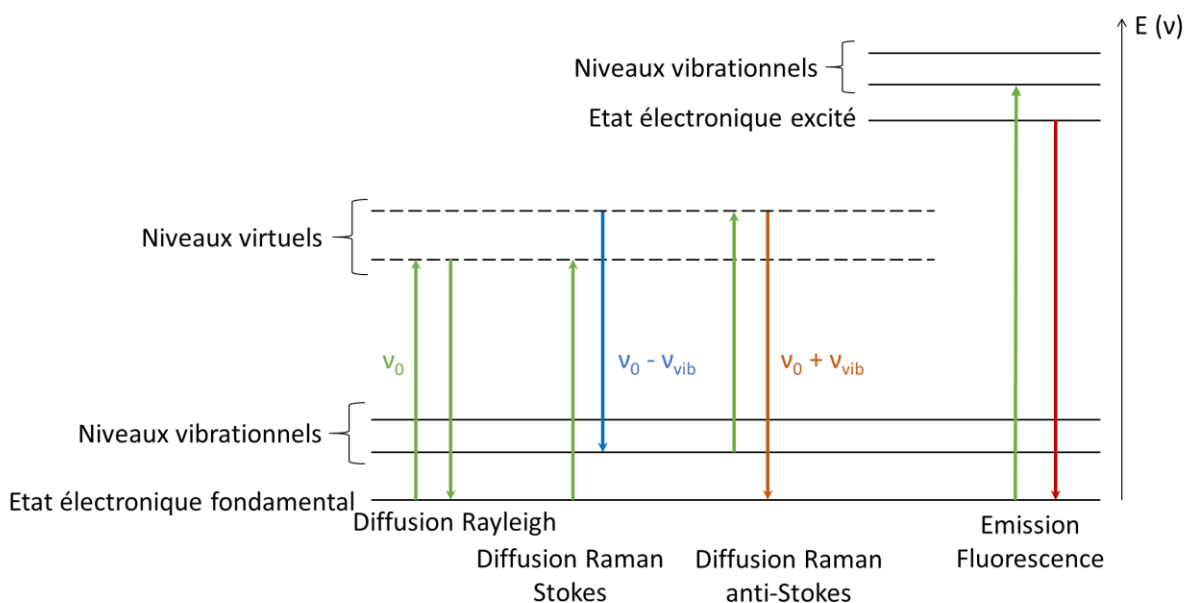


Figure 2-19 : Transitions électroniques possibles lors d’une analyse Raman avec ν_0 la fréquence du rayonnement laser et ν_{vib} la fréquence de vibration des atomes.

La fréquence du photon diffusé lors de la désexcitation de l’atome est mesurée. Cette fréquence varie en fonction des vibrations du réseau atomique qui induisent une déformation du nuage électronique de la molécule. La polarisation P induite par cette déformation est liée au tenseur de polarisabilité α de la molécule, représentant le pouvoir de déformation du nuage électronique par la relation :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} \tag{2.18}$$

Avec E le champ électrique de l’onde électromagnétique incidente.

Lorsque le matériau est soumis à une onde lumineuse de fréquence ν_0 , le champ électrique varie en fonction du temps selon cette relation :

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \tag{2.19}$$

La déformation du nuage électronique, induite par excitation lumineuse, peut être définie par :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin(2\pi\nu_v t) \tag{2.20}$$

Avec α_0 la polarisabilité des atomes à l’état d’équilibre et ν_v la fréquence de vibration de la molécule. Par conséquent, la polarisation induite est :

$$P_i = \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 \sin(2\pi\nu_v t)) \times E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \tag{2.21}$$

Qui devient :

$$P_i = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{\alpha_1 E_0}{2} \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{\alpha_1 E_0}{2} \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \tag{2.22}$$

Les termes $2\pi\nu_0 t$, $2\pi(\nu_0 - \nu_v)t$, $2\pi(\nu_0 + \nu_v)t$ représentent respectivement la diffusion Rayleigh, la diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes. Cette équation montre bien qu'aucune diffusion Raman n'est possible sans variation de la polarisabilité. La différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé renseigne donc sur les fréquences de vibration et de rotation de l'échantillon analysé.

La transition Stokes provient du passage de la molécule de son état fondamental à son état virtuel excité alors que la transition anti-Stokes provient du passage de la molécule de son état virtuel excité à son état fondamental (Figure 2-19). L'état fondamental de l'atome est statistiquement plus peuplé que ses états excités. Par conséquent, cela explique qu'expérimentalement les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes. En pratique, seule la diffusion Stokes est étudiée.

La différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels est traduite par le déplacement Raman, exprimé en nombre d'onde (dimensionnellement l'inverse d'une longueur, généralement exprimée en cm^{-1}). Le spectre obtenu est caractéristique du matériau et permet de remonter à la structure de l'échantillon analysé (liaisons chimiques, phases...). Par exemple, la largeur des bandes est relative au désordre alors que la position de ces dernières par rapport à l'état de référence est relative à l'état de contrainte présent dans l'échantillon analysé.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire JANNUS du CEA Paris-Saclay sur un spectromètre Renishaw InVia Reflex à l'aide de deux sources excitatrices laser de longueur d'onde 532 et 633 nm. La puissance des deux lasers a été limitée à 0,1 mW afin d'éviter tout endommagement de l'échantillon pendant l'analyse. Les photons diffusés sont collectés à l'aide d'un monochromateur et d'un détecteur CCD. Une calibration préalable aux mesures est nécessaire. Elle s'effectue à l'aide d'un échantillon monocristallin de silicium, qui présente une bande unique à $520,7 \text{ cm}^{-1}$. La gamme spectrale couverte au cours des différentes analyses s'étend de 180 à 1400 cm^{-1} . L'analyse des spectres obtenus a été réalisée sur le logiciel WiRE 4.4 de la société Renishaw.

4.3.2. Conditions d'analyse

Deux types d'analyse ont été mis en œuvre : des mesures ponctuelles *in situ* au cours de l'irradiation et des cartographies sur la tranche des échantillons irradiés (sections transverses).

Les mesures *in situ* permettent de suivre l'évolution du signal Raman généré par l'irradiation sur un même point d'un même échantillon. Elles sont réalisées à l'aide du laser vert de longueur d'onde 532 nm. Le spot laser dans la chambre triple faisceau permet l'analyse simultanée de plusieurs grains (signal moyenné sur 4-5 grains). Les

acquisitions Raman ont été effectuées pendant une durée de 60 ou 120 secondes, sur une gamme spectrale comprise entre 180 à 1400 cm^{-1} avec le réseau holographique 2400 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Après traitement à l'aide du logiciel WiRE, des cinétiques d'endommagement sont obtenues en fonction de la fluence.

Afin de suivre l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur, des coupes transverses des échantillons irradiés ont été réalisées (Figure 2-20). Un disque massif, dont la préparation a été détaillée au paragraphe 2.1., a été coupé en deux demi-disques à l'aide d'une scie à fil. Cette préparation nous permet d'analyser toute la profondeur irradiée par le faisceau d'ions. A cause de leur faible dimension, les demi-disques sont immobilisés dans de la résine. Un support en plastique permet de les maintenir en position verticale pendant le temps de séchage de la résine (24 h). La partie à analyser subit une étape polissage jusqu'à la finition « miroir ».

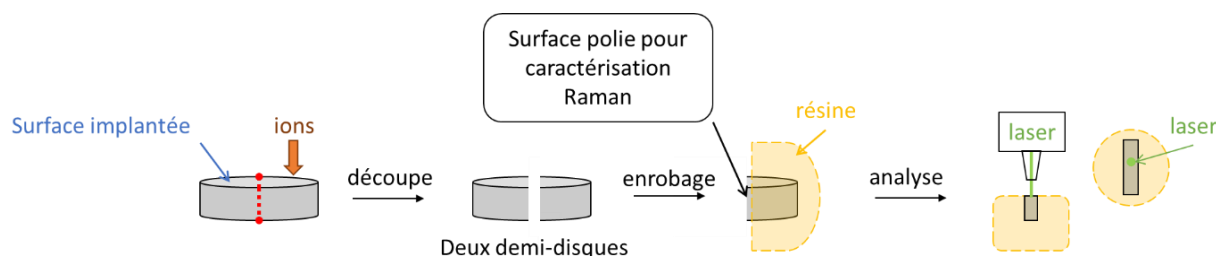


Figure 2-20 : Schéma de fabrication des sections transverses pour analyse en profondeur d'endommagement par spectroscopie Raman.

Les sections transverses sont analysées en laser vert depuis la surface par pas de 0,1 μm . A chaque pas, le temps d'analyse est de 45 secondes et la puissance laser est de 5 % de la puissance nominale.

4.3.3. Résolution

Un paramètre à prendre en compte lors de nos mesures est la profondeur de pénétration du laser, la résolution latérale et spatiale. En effet, selon la profondeur analysée, les zones sondées par l'analyse en spectroscopie Raman varient. Dans notre étude, la zone d'implantation des ions favorisant le S_e ne doit pas être sondée.

La résolution latérale, ou diamètre du spot lumineux sur l'échantillon, dépend du zoom optique sélectionné. Elle est inversement proportionnelle à l'ouverture numérique pour une longueur d'onde donnée.

$$R_{xy} = \frac{0,61 \times \lambda}{NA} \quad (2.23)$$

Avec R_{xy} la résolution latérale, λ la longueur d'onde du laser utilisé et NA l'ouverture numérique. Par exemple, pour un objectif optique $\times 10$, correspondant à l'objectif

obtenu en extrémité de fibre optique dans la chambre triple faisceau, l'ouverture numérique est de 0,25 et la longueur d'onde de 532 nm. On obtient une résolution numérique de 2,6 μm . Pour un objectif optique $\times 100$, la résolution numérique est de 0,8 μm . La résolution latérale correspond au diamètre minimal du spot lumineux sur l'échantillon. En pratique, ce rayon est affecté par les conditions d'expérience et peut être supérieur.

La résolution spatiale est liée au volume de pénétration du faisceau laser dans la matière. Ce paramètre dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon et de son coefficient d'absorption. En première approximation, il peut être calculé grâce à la formule de Griffiths [133] :

$$p = \frac{1}{2\sigma(\lambda)} \quad (2.24)$$

Avec p la profondeur de pénétration et $\sigma(\lambda)$ le coefficient d'absorption d' UO_2 . En prenant un coefficient d'absorption de 6800 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} pour les longueurs d'onde 532 nm et 633 nm respectivement [134], on obtient des profondeurs de pénétration de l'ordre de 0,7 μm et 2,7 μm respectivement.

Compte tenu des incertitudes, on considère une taille de spot laser de 0,8 μm et de 2,6 μm pour les objectifs optiques $\times 100$ et $\times 10$, respectivement. Une profondeur de pénétration de 1 et 3 μm est retenue pour les lasers vert et rouge, respectivement.

4.3.4. Spectroscopie Raman du dioxyde d'uranium

Les modifications structurales du dioxyde d'uranium induites par l'irradiation sont étudiées par comparaison avec un échantillon d' UO_2 avant irradiation (Figure 2-21).

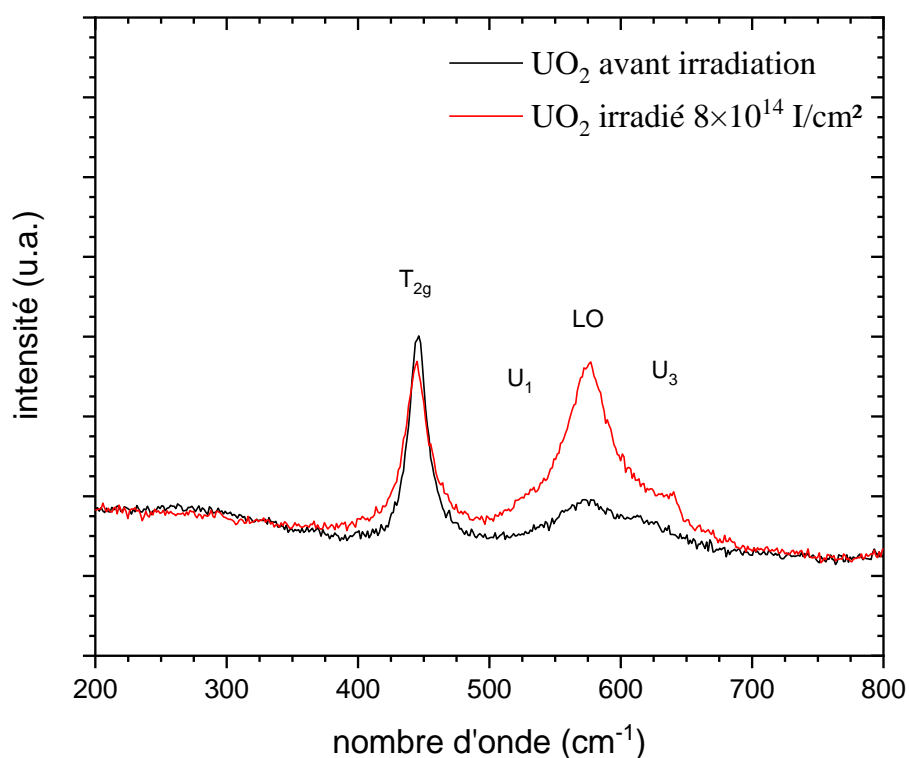


Figure 2-21 : Spectres Raman d'un échantillon avant irradiation (ligne noire) et d'un échantillon irradié à une fluence de 8×10^{14} I/cm² (ligne rouge) obtenus avec le laser vert (532 nm).

Le dioxyde d'uranium stœchiométrique, du groupe d'espace O_h , présente un mode Raman unique, nommé T_{2g} , et positionné à 445 cm^{-1} . Ce pic représente la vibration symétrique des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium. La bande T_{2g} est caractéristique des matériaux de structure fluorine. Elle est sensible à l'orientation cristalline des grains. Au cours de l'irradiation, la diminution de l'intensité et l'élargissement de cette bande traduisent l'apparition d'un désordre local dans l'échantillon.

La présence de défauts cristallins intrinsèques induit une brisure de symétrie pouvant générer une levée de dégénérescence de modes et activer des vibrations auparavant inactives en Raman. Trois bandes supplémentaires, appelées U_1 , U_2 et U_3 et situées respectivement à 527 , 575 et 630 cm^{-1} , peuvent être observées sur le spectre Raman d' UO_2 . La bande U_2 correspond à un mode LO (longitudinal optique). Selon la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé, chacune de ces bandes peuvent entrer en résonance et leur intensité peut être exacerbée. La présence résiduelle de défauts de préparation dans les échantillons couplée à ce phénomène de résonance rend visible la bande LO pour un échantillon d' UO_2 avant irradiation pour une analyse en laser vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$) (courbe noire sur la Figure 2-21).

Dans l' UO_2 irradié aux ions, le signal de ces bandes augmente dès $0,05 \text{ dpa}$ pour différents ions qui dissipent majoritairement leur énergie par interaction nucléaire ce

qui montre qu'elles sont très sensibles à l'irradiation [135]. Notons que l'augmentation du massif de défauts se produit de façon homothétique, c'est-à-dire que l'augmentation en intensité est similaire, quelle que soit la bande du massif prise en compte (U_1 , LO et U_3). Le suivi *in situ* des spectres Raman a montré que l'ensemble de ces bandes augmente en intensité/aire au cours de l'irradiation et sature à partir d'un seuil d'endommagement variable selon les irradiations [135]. Cette cinétique est cohérente avec celle liée à la formation de défauts ponctuels dans l' UO_2 qui indique une augmentation rapide de la quantité de défauts ponctuels suivie d'une saturation lorsqu'un équilibre entre formation et recombinaison/absorption par les puits est établi. De plus, lors d'irradiations aux électrons, un seuil en énergie des électrons lié à la formation de défauts dans le sous réseau uranium a été mis en évidence pour l'apparition du massif de défauts [136]. Le signal de la LO n'est donc induit qu'à partir du moment où l'énergie des électrons est suffisante pour déplacer les atomes de leur position cristallographique initiale. Par ailleurs, des expériences de recuit thermique réalisées sur des échantillons irradiés ont permis de mettre en évidence la diminution de la bande LO dès 300 °C, et à partir de 675 °C, une totale disparition de ce dernier [38]. Le signal Raman évolue en fonction de la température par palier correspondant au recuit des différents types de défauts ponctuels (cf 3.2.2 du Chapitre 1). L'augmentation de la bande LO peut donc être corrélée à l'évolution des défauts ponctuels dans le matériau.

Ce mode LO est donc activé par des modifications des modes de vibration du cristal qui sont liées à la formation des défauts ponctuels ou à une conséquence de cette formation telle qu'une perte locale de centrage F du cristal UO_2 (modification de la maille : les atomes n'occupent plus le centre des faces) [137]. Le suivi du désordre local par spectroscopie Raman fournit donc des informations sur l'évolution des défauts ponctuels dans l' UO_2 . Il reste cependant difficile de trancher sur le type précis de défauts ponctuels (interstitiel, lacune, paire de Frenkel...) sondé en spectroscopie Raman.

5. Conclusion

Dans le but de déterminer l'impact des excitations électroniques sur l'évolution de l'endommagement nucléaire, et d'en comprendre les mécanismes associés, des analyses ont été réalisées pendant ou après des irradiations avec des ions de différentes énergies. L'utilisation de faisceaux d'ions permet l'étude des différents paramètres mis en jeu dans l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation, tout en manipulant des échantillons de faible activité.

Ce chapitre a présenté les différents échantillons utilisés au cours de cette thèse : des disques massifs de 500 μm d'épaisseur et des lames minces d'épaisseur inférieure à 100 nm. Ces différents échantillons ont été irradiés sur les plateformes JANNuS Orsay et JANNuS Saclay. La démarche expérimentale de cette thèse repose sur la possibilité de coupler plusieurs faisceaux d'ions. Ainsi, des irradiations « références » ont tout d'abord été réalisées en irradiation simple faisceau sur des échantillons vierges. Puis, des irradiations en double faisceau ont été réalisées : une irradiation sur un échantillon pré-endommagé et une irradiation avec deux faisceaux d'ions envoyés simultanément sur l'échantillon.

Toutes les techniques de caractérisation employées au cours de ce travail de thèse sont adaptées aux expériences à effets séparés mises en œuvre pour l'étude des mécanismes d'évolution des défauts lors des pertes simultanées d'énergie électronique et nucléaire. Ces techniques apportent des informations complémentaires à différentes échelles, et sur différentes populations de défauts, afin de comprendre les phénomènes mis-en-jeu lors des irradiations (Figure 2-22).

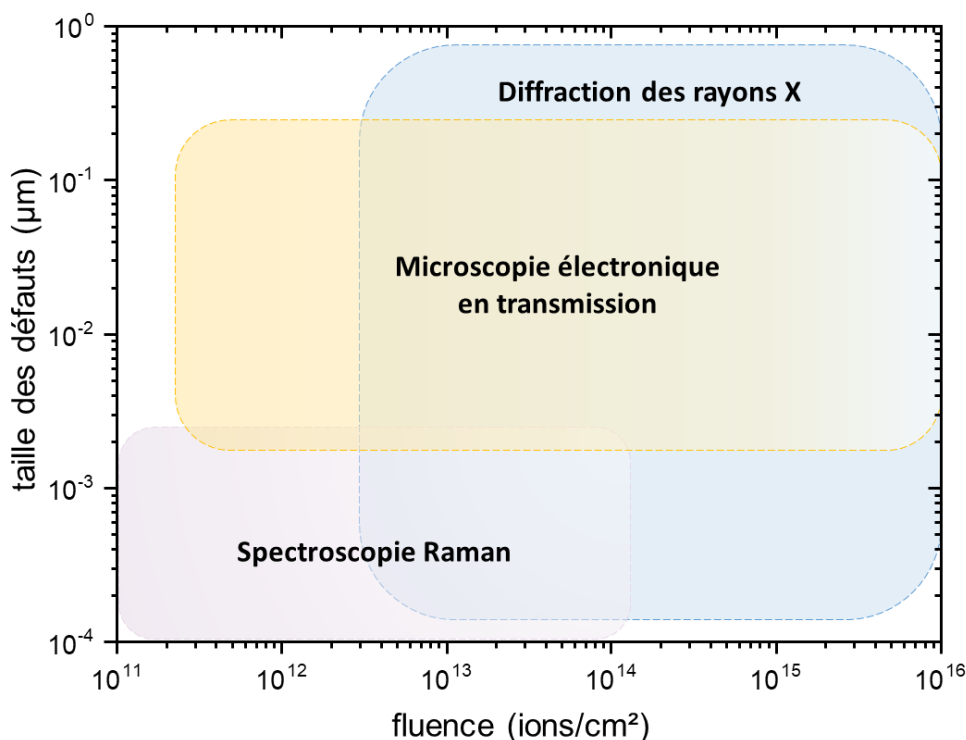


Figure 2-22 : Taille des défauts sondés par les différentes techniques et zones d'action.

La spectroscopie Raman permet de sonder l'évolution du désordre local sous irradiation et fournit des informations à l'échelle des défauts ponctuels. Dès le début de l'irradiation, un signal Raman est sondé jusqu'à des valeurs de fluence de $\sim 10^{14}$ ions.cm⁻² où ce dernier se stabilise et sature. Au-delà de ces fluences, aucune évolution du signal n'est observée. La DRX est adaptée pour la caractérisation des déformations résiduelles en relation avec l'accumulation des défauts ponctuels et étendus. Une fluence minimale est nécessaire afin de mettre en évidence expérimentalement un décalage des pics. Du fait d'une taille de sonde de dimension micrométrique, les signaux acquis en DRX ou en spectroscopie Raman collectent des données issues de la contribution de plusieurs grains, ce qui garantit une bonne statistique. A l'inverse, la MET, plus localisée sur 1 ou 2 grains, permet de caractériser en détail (densité, taille, caractéristiques) les défauts étendus dès leur apparition dans la matrice UO₂.

CHAPITRE 3 : MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DES PERTES D'ENERGIE ELECTRONIQUE SUR L'ENDOMMAGEMENT NUCLEAIRE DANS LE DIOXYDE D'URANIUM

Ce chapitre présente l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire dans le dioxyde d'uranium dans les conditions d'irradiation favorisant les phénomènes de couplage. Il s'articule en trois parties présentant, en premier, l'influence de chaque type de ralentissement par des irradiations en simple faisceau (ions I de 900 keV et ions Fe de 27 MeV). Puis, une deuxième partie expose l'effet des irradiations couplées en mode séquentiel (I + Fe) et simultané (I & Fe). Enfin, les résultats obtenus sont discutés dans une dernière partie à l'aide du modèle de la pointe thermique (modèle iTS).

1. Introduction

En réacteur, le combustible nucléaire est soumis à l'irradiation simultanée des neutrons, des particules alpha ou bêta et des fragments de fission, ce qui cause de nombreuses modifications physico-chimiques. A l'échelle atomique, les particules de haute énergie provoquent majoritairement des ionisations et des excitations électroniques, par le biais de pertes d'énergie électronique, tandis que celles de plus basse énergie engendrent principalement des cascades de déplacements atomiques lors de collisions nucléaires. A l'échelle nanométrique, ces différentes sources d'endommagement induisent une évolution de la microstructure avec la création de bulles/cavités, de boucles et de lignes de dislocations ou encore de traces (*cf* Chapitre 1).

De récents travaux sur des matériaux amorphisables (notamment le SiC et le Si [111, 112]) ont mis en évidence un effet compétitif des pertes d'énergie nucléaire et électronique qui induit une diminution de l'endommagement créés par les interactions nucléaires. Dans le dioxyde d'uranium, bien que l'effet des pertes d'énergie nucléaire et électronique sur la microstructure soit bien documenté [22, 46, 58, 116, 138], les effets couplés de ces deux processus, ainsi que les mécanismes associés, nécessitent d'être étudiés de façon plus systématique.

L'objet de ce chapitre est de décrire les évolutions microstructurales de l'UO₂ lorsqu'un couplage entre pertes d'énergie nucléaire et électronique des projectiles se produit. Afin de mettre en évidence ces phénomènes, nous nous sommes placés dans les conditions les plus favorables identifiées dans une précédente étude sur le carbure de silicium réalisée à JANNuS Saclay. Nous avons choisi des ions I²⁺ d'énergie cinétique de 900 keV et des ions Fe⁹⁺ de 27 MeV avec un rapport de flux égal à 2 entre les ions Fe et les ions I lors de l'irradiation simultanée. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, ces conditions d'irradiation nous permettent de favoriser, d'une part, l'endommagement nucléaire (ions I), et, d'autre part, l'endommagement électronique (ions Fe), dans la zone sondée par les différentes techniques de caractérisation (*cf* Tableau 2-1 du Chapitre 2). Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

Dans une première partie, l'influence de chaque type de bombardement a été étudiée, de manière séparée, par des irradiations en simple faisceau (d'une part, avec des ions I de 900 keV à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻² et de 4×10^{14} I.cm⁻² et d'autre part, avec des ions Fe de 27 MeV à une fluence de 8×10^{14} Fe.cm⁻²). L'objectif est d'avoir des échantillons de référence. Dans une deuxième partie, l'effet des irradiations couplées en mode séquentiel (I + Fe) et simultané (I & Fe) a été déterminé. En raison de problèmes techniques inhérents à la plateforme d'irradiation, une fluence plus faible pour l'ion iode que la valeur nominale attendue a été obtenue lors des irradiations en

double faisceau (*cf* Annexe 3). Les échantillons ont été irradiés simultanément à des fluences de : 4×10^{14} I.cm⁻² et 8×10^{14} Fe.cm⁻² pour un rapport de flux entre l'ion Fe et l'ion I maintenu à 2. Le Tableau 3-1 récapitule les conditions d'irradiation mises en œuvre.

Tableau 3-1 : Fluences et déplacements par atome (dpa) calculés avec le code SRIM pour les deux faisceaux d'ions utilisés lors des irradiations simple faisceau, séquentielle et simultanée (les énergies seuil de déplacement des atomes de O et de U prises pour le calcul sont respectivement 20 et 40 eV). Les pouvoirs d'arrêt moyens intégrés sur le premier micromètre (nucléaire pour les ions I et électronique pour les ions Fe) sont donnés à titre indicatif. Les valeurs d'endommagement nucléaire, exprimées en dpa, sont les valeurs maximales prises sur 1 μ m.

Irradiation	$(dE/dx)_{\text{nucl}}$ (keV.nm ⁻¹)	fluence ion de basse énergie (ions.cm ⁻²)	dpa ion de basse énergie	$(dE/dx)_{\text{elec}}$ (keV.nm ⁻¹)	fluence ion de grande énergie (ions.cm ⁻²)	dpa ion de grande énergie
Simple faisceau I 900 keV	2,0	4×10^{14} 7×10^{14}	3,0 5,3	-	-	-
Simple faisceau Fe 27 MeV	-	-	-	10,8	8×10^{14}	0,2
Simultanée I & Fe	2,0	4×10^{14}	3,0	10,8	8×10^{14}	0,2
Séquentielle I + Fe	2,0	4×10^{14}	3,0	10,8	8×10^{14}	0,2

Suite aux irradiations, des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman ont été réalisées sur tous les échantillons massifs. Des lames minces préparées par FIB ont également été extraites de ces échantillons irradiés et observées par Microscopie Electronique en Transmission. Les résultats obtenus sont enfin discutés dans une troisième partie, à l'aide du modèle de la pointe thermique (modèle iTS).

2. Evolution microstructurale de UO₂ sous irradiation simple faisceau en fonction des régimes de pertes d'énergie du projectile

Cette partie présente les caractérisations MET, DRX et Raman effectuées lors des irradiations réalisées en simple faisceau avec des ions Fe de 27 MeV et des ions I de 900 keV, et conduites sur des disques massifs d'UO₂.

Le but de cette partie est de caractériser l'influence de chacun de ces faisceaux (I et Fe) séparément sur la microstructure, pour mettre plus facilement en évidence l'effet de couplage (additif ou compétitif) lors des irradiations en double faisceau (I & Fe et I + Fe) qui seront décrites au paragraphe 3. Dans toute la suite de ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude de l'évolution de la microstructure dans la zone d'intérêt pour les irradiations couplées ; à savoir la zone d'implantation de l'iode ($R_p \pm \Delta R_p$ (I 900 keV) = 165 ± 95 nm).

2.1. Evolution des défauts étendus observés par MET

2.1.1. *Boucles et lignes de dislocation*

La Figure 3-1 présente les micrographies MET d'un échantillon d'UO₂ non irradié préparé par FIB, servant d'échantillon témoin du matériau avant irradiation (Figure 3-1(a)), d'un échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV à une fluence de 8×10^{14} Fe.cm⁻² (Figure 3-1(b)) et d'un échantillon irradié avec des ions I de 900 keV à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻² (Figure 3-1(c)). Les observations ont été réalisées avec un vecteur de diffraction g orienté selon la direction $\langle 200 \rangle$. On distingue la surface de l'échantillon à l'aide des couches protectrices de platine déposées lors de la préparation FIB (Cf paragraphe 2.2.2 du Chapitre 2). Ces dernières sont mises en évidence par des flèches sur chacun des clichés.

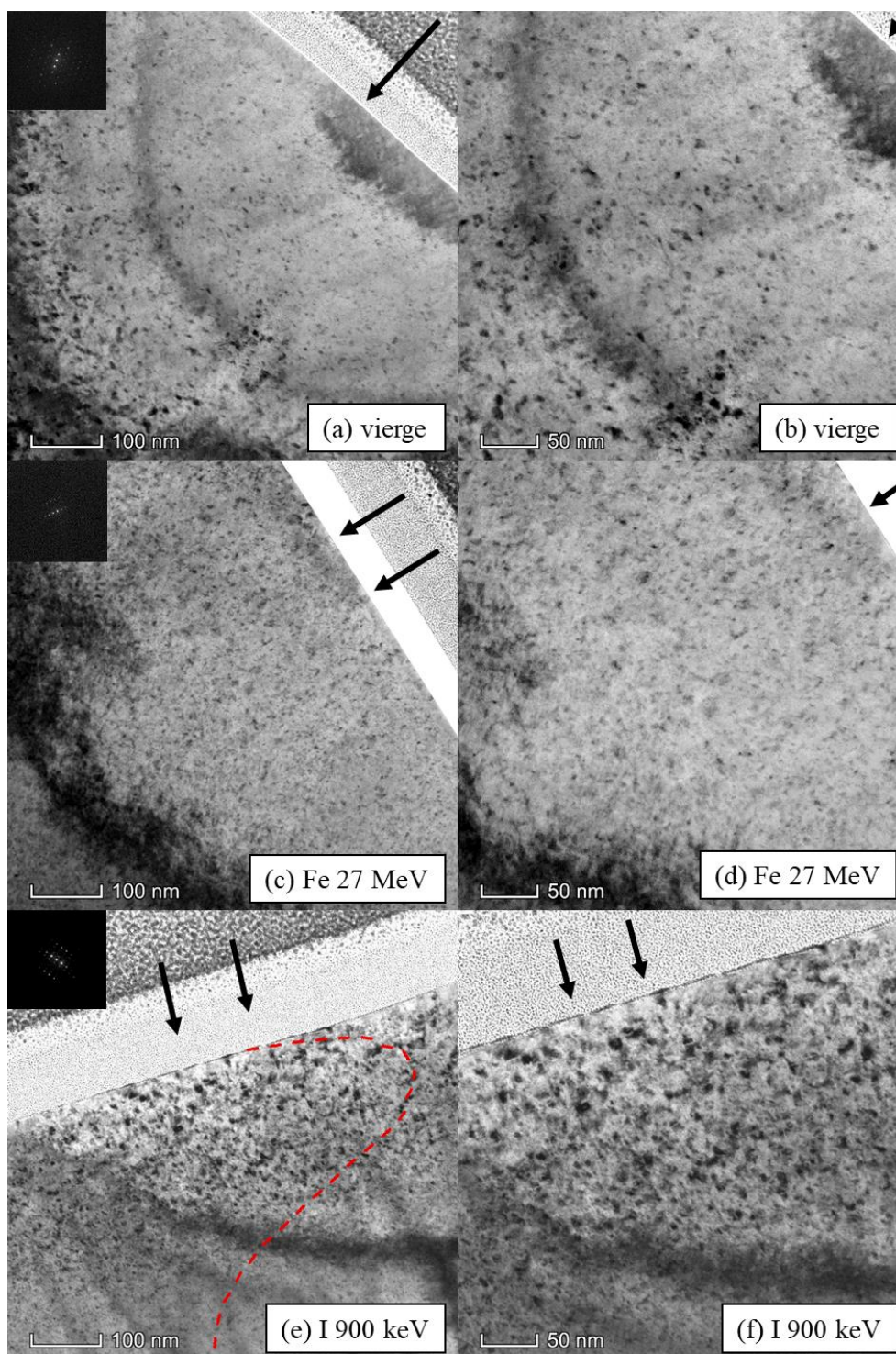


Figure 3-1 : Micrographies MET en champ clair, pour deux grossissements (94 et 150 \times), enregistrées sur des échantillons de UO_2 (a et b) non irradié, (c et d) irradié avec des ions Fe à une fluence de $8 \times 10^{14} \text{ Fe.cm}^{-2}$ et (e et f) irradié avec des ions I à une fluence de $7 \times 10^{14} \text{ I.cm}^{-2}$. Les observations ont été réalisées avec un vecteur de diffraction g orienté selon $\langle 200 \rangle$. Sur la Figure 3-1(e), le profil de dpa calculé par SRIM (courbe rouge) a été superposé à l'image.

La microstructure avant irradiation est constituée de nombreux petits points noirs, d'une taille de l'ordre du nanomètre (Figure 3-1(a)), répartis uniformément dans tout

l'échantillon. Ils ne sont visibles que lorsque certaines conditions de diffraction des électrons sont garanties, ce qui met en évidence que ces points noirs sont des défauts cristallins. De plus, selon les vecteurs de diffraction utilisés, leur densité varie entre 5×10^{16} et 10^{17} cm^{-3} . L'étude des boucles de dislocation induites par l'irradiation dans UO_2 a par ailleurs montré qu'elles étaient de nature interstitielle [58]. Par conséquent, les petits points noirs visibles sur les clichés MET (Figure 3-1(a et b)), de taille majoritairement inférieure à 2,5 nm, sont vraisemblablement de petites boucles de dislocation de nature interstitielle générées par la méthode de préparation FIB. De très petits défauts lacunaires (de l'ordre de 0,4 nm de diamètre) sont également observés à fort grandissement en condition de défocalisation [35] (*cf* paragraphe 2.1.2 de ce Chapitre). Les valeurs de densité de défauts étendus, obtenues sur la lame FIB de l'échantillon vierge, ne seront pas soustraites aux valeurs que nous trouverons sur les lames d'échantillons irradiés car elles n'ont, d'une part, été déterminées que sur un seul échantillon, et d'autre part, car il n'est pas possible de définir l'influence du faisceau d'ions Ga sur les défauts étendus créés par nos irradiations. Néanmoins, lors de l'interprétation des analyses MET, il sera important de les prendre en compte.

En outre, notons que ces défauts ne sont pas observés dans des échantillons préparés par tripode et attaque chimique comme nous le montrerons dans le Chapitre 5, et qu'aucun anneau diffus n'a été observé sur les clichés de diffraction associés aux observations MET, indiquant qu'aucune zone amorphe n'est présente dans nos échantillons suite à la préparation par FIB.

Par ailleurs, cette méthode de préparation, qui utilise un faisceau d'ions Ga^+ d'une énergie cinétique maximale de 30 keV, affecte au maximum les dix premiers nanomètres de chaque face de la lame prélevée [35]. Des protocoles pour nettoyer ces lames FIB (utilisation du PIPS II) sont en cours de développement au laboratoire.

Après une irradiation avec des ions Fe de 27 MeV à une fluence de $8 \times 10^{14} \text{ Fe.cm}^{-2}$, la lame présente un aspect similaire à celle de l'échantillon non irradié : les mêmes points noirs sont toujours visibles répartis uniformément dans la zone d'intérêt (Figure 3-1(b)). Cependant, si on observe l'échantillon à une profondeur proche de 4,0 μm , de plus gros et nombreux défauts sont présents. Ils sont dus principalement aux pertes nucléaires des ions Fe en fin de parcours.

Aucune trace liée au ralentissement électronique des projectiles n'est visible sur cet échantillon, en accord avec les valeurs de pertes d'énergie électronique ($S_e = 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) trop faibles pour les former (seuil de formation de traces visibles à $\sim 20 \text{ keV.nm}^{-1}$). L'endommagement généré par les ions Fe dans la zone d'intérêt n'est donc pas suffisamment visible pour être différencié de celui induit par la préparation FIB.

L'irradiation avec des ions I de 900 keV induit une modification significative de la microstructure dans une zone délimitée depuis la surface jusqu'à 350 nm de

profondeur (Figure 3-1(c)). Le profil de déplacements atomiques (en dpa) calculé par SRIM a été superposé sur la Figure 3-1(e). Il permet de mettre en évidence que les défauts visibles dans la première zone sont bien majoritairement les défauts engendrés par le passage des ions I de 900 keV. Au-delà de la zone d'arrêt des ions I (> 350 nm), seuls les défauts liés à la préparation FIB sont encore visibles.

La Figure 3-2 présente un agrandissement d'une région de la micrographie présentée à la Figure 3-1(f). Des boucles de dislocation sont clairement observées à différents stades de leur évolution : des petits points noirs ainsi que des boucles de taille supérieure présentant les contrastes typiques de ces défauts (aile de papillon ou grain de café [119]).

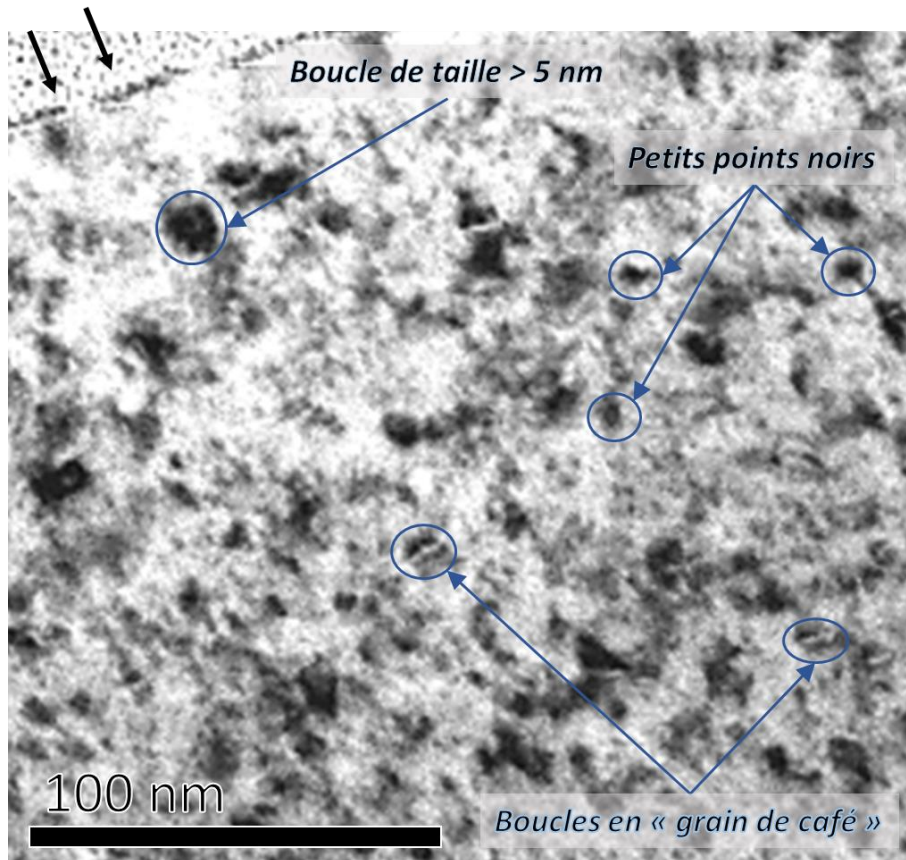


Figure 3-2 : Zoom réalisé sur la micrographie de la Figure 3-1(c) pour un échantillon irradié avec des ions I de 900 keV à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻². Les observations ont été réalisées avec un vecteur de diffraction g orienté selon $\langle 200 \rangle$.

Le Tableau 3-2 regroupe les valeurs de densité et de taille moyenne des boucles de dislocation associées aux micrographies présentées à la Figure 3-1.

Tableau 3-2 : Densité et taille moyenne des boucles de dislocation induites par la préparation FIB (échantillon non irradié), par une irradiation avec des ions Fe de 27 MeV à une fluence de 8×10^{14} Fe.cm⁻² et avec des ions I 900 keV à 7×10^{14} I.cm⁻². Le vecteur de diffraction est orienté selon la direction $\langle 200 \rangle$.

Echantillon	Fluence (ions.cm ⁻²) $\times 10^{14}$	Valeur moyenne des déplacements par atome intégré sur la zone d'intérêt (350 nm) (dpa)	Densité de boucles (boucles.cm ⁻³) g selon $\langle 200 \rangle$ $\times 10^{16}$	Diamètre moyen des boucles (nm)
Non irradié	0	0	$7,6 \pm 1,6$	$2,6 \pm 0,3$
Fe 27 MeV	8	0,1	$9,3 \pm 1,9$	$2,0 \pm 0,3$
I 900 keV	7	2,7	$12,2 \pm 2,5$	$1,7 \pm 0,3$

La Figure 3-3 présente la distribution en taille des boucles de dislocation induites par la préparation FIB et par les irradiations conduites en simple faisceau.

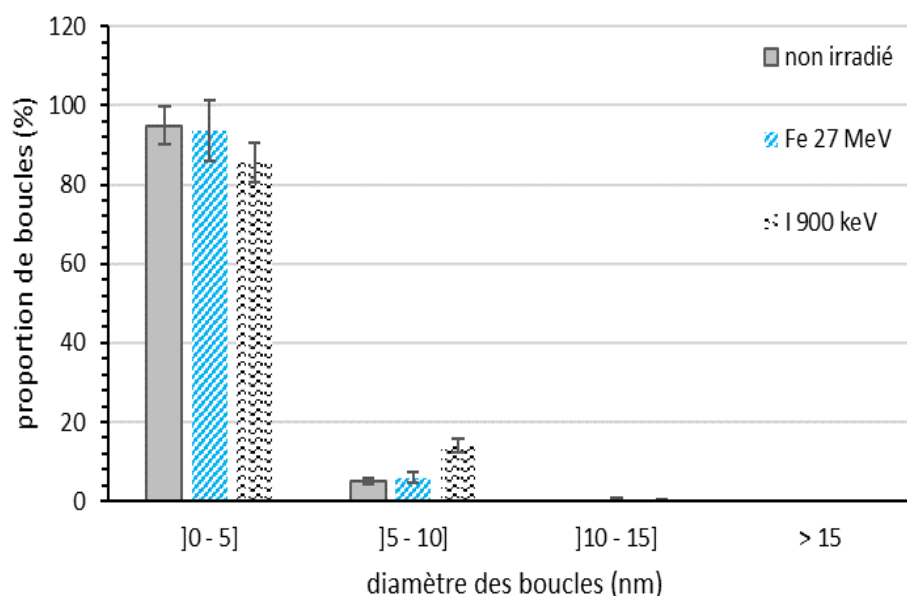


Figure 3-3 : Distribution en taille des boucles de dislocation engendrées par la préparation FIB (barres grises), par l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV (barres bleues) et par l'irradiation avec des ions I de 900 keV (barres noires).

Une densité de boucles de dislocation de $7,6 \times 10^{16}$ boucles.cm⁻³ est déterminée dans la lame FIB de l'échantillon vierge pour le vecteur de diffraction $\langle 200 \rangle$. Ces dernières ont une taille moyenne de 2,6 nm et une taille maximale de 9,9 nm. Elles sont très majoritairement réparties (~ 95 %) dans la classe en taille]0-5] nm. Ainsi, les observations MET ne permettront pas de discriminer les dislocations engendrées par nos irradiations de celles de la préparation FIB pour des objets de taille inférieure à $2,6 \pm 0,3$ nm et pour des densités inférieures à $(7,6 \pm 1,6) \times 10^{16}$ boucles.cm⁻³. Il est important aussi de souligner que les tailles moyennes des échantillons implantés sont certainement biaisées par les nombreuses petites boucles créées par la préparation FIB et comptabilisées.

A une fluence de 8×10^{14} Fe.cm⁻², la densité de boucles de dislocation créées par l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV est légèrement supérieure à celle de la lame non irradiée, aux incertitudes près. Les boucles de dislocation ont une taille moyenne de $2,0 \pm 0,3$ nm et ont majoritairement des tailles inférieures à 5 nm (~ 94 %). Le traitement des images MET, obtenues pour cet échantillon, montre que la microstructure induite par le passage des ions Fe évolue peu par rapport à une lame non irradiée dans la zone d'intérêt (c'est-à-dire la zone de ralentissement des ions I correspondant aux 350 premiers nanomètres sous la surface).

La densité de boucles obtenue au cours de l'irradiation avec des ions I de 900 keV est supérieure à celle obtenue pour l'échantillon non irradié. Il faut surtout souligner que ces défauts se concentrent très clairement dans les 350 premiers nanomètres, qui correspondent à la zone d'implantation des ions I de 900 keV. Cette densité est également comparable aux densités obtenues lors d'irradiations avec des ions Xe de 390 keV à 25 °C à des fluences similaires [58].

La taille moyenne des boucles de dislocation présente dans l'échantillon ($1,7 \pm 0,3$ nm) peut sembler faible alors que sur les images MET, des boucles suffisamment grandes pour avoir des contrastes en grain de café ou en aile de papillon sont observées (cf Figure 3-2). La répartition en taille des boucles de dislocation, présentée à la Figure 3-3, permet de mettre en évidence une proportion bien plus importante (~ 14 %) des boucles de taille comprise entre 5 et 10 nm que pour l'échantillon non implanté (~ 5 %). La présence de petites boucles de dislocation (entre 0 et 5 nm) en grande densité tend donc à minimiser la taille moyenne des boucles de dislocation présentes dans cet échantillon mais la microstructure observée après l'irradiation avec des ions I de 900 keV est bien différente des autres microstructures. Notons que les plus petites boucles de dislocation ne proviennent pas que de la préparation FIB, mais aussi de notre implantation. En effet, elles ont également été observées dans des échantillons préparés par polissage mécanique et attaque chimique et implantés *in situ* avec des ions Au de 4 MeV ou des ions Xe de 390 keV. Quelle que soit la fluence d'irradiation,

ces petites boucles, inférieures à 5 nm de diamètre, sont présentes montrant une nucléation continue des boucles de dislocation au cours de l'irradiation [76].

2.1.2. Bulles/cavités

La Figure 3-4 présente les micrographies MET en condition de sur-focalisation dans différentes conditions d'irradiation.

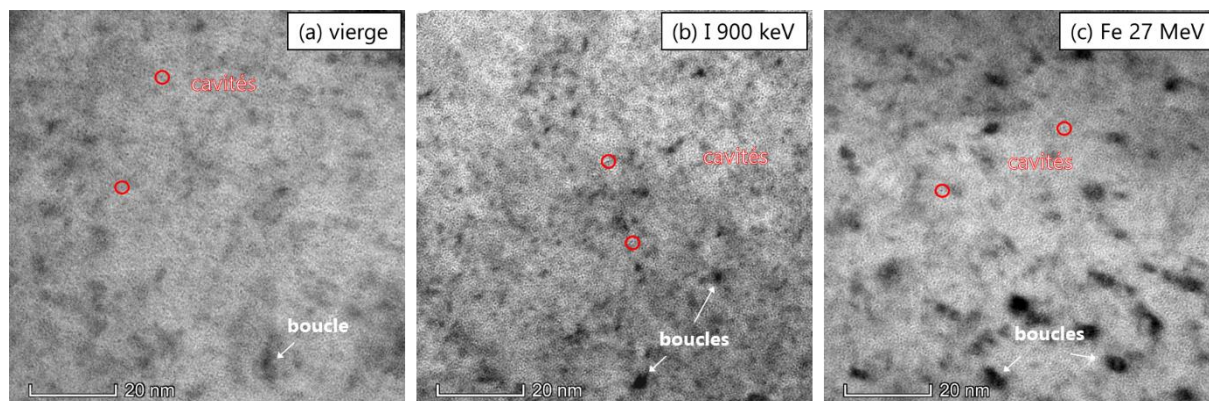


Figure 3-4 : Micrographies MET en condition de sur-focalisation ($\Delta f = +100$ nm) illustrant les cavités (entourées en rouge) et les boucles de dislocation (indiquées par des flèches blanches) induites (a) par la préparation FIB sur un échantillon non irradié, et par une irradiation simple faisceau à 25 °C avec (b) des ions I de 900 keV, et (c) des ions Fe de 27 MeV.

Des bulles/cavités sont observées sur toutes les micrographies MET. Elles sont présentes dans l'échantillon non irradié à une densité de $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Elles présentent un diamètre moyen de $0,4 \pm 0,1$ nm. Ces dernières sont générées par la préparation FIB (ions Ga).

L'analyse des micrographies de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV, montre des bulles/cavités à une densité de $(2,4 \pm 0,6) \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et d'une taille moyenne de $0,4 \pm 0,1$ nm. L'échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV présente quant à lui une densité de bulles/cavités de $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ d'un diamètre moyen de $0,4 \pm 0,1$ nm.

Ainsi, compte tenu des incertitudes, l'échantillon implanté aux ions Fe présente une densité et une taille de bulles/cavités similaire à celle induite par le FIB. Il n'est donc pas possible, pour cet échantillon, de déterminer si une variation de la population des bulles/cavités est effectivement induite par cette irradiation. En revanche, l'échantillon implanté avec des ions I présente une densité légèrement supérieure. La taille moyenne reste du même ordre de grandeur. Ces résultats ne sont pas surprenants car l'implantation avec des ions I de 900 keV induit de nombreux dommages dans la zone d'intérêt, comme en atteste la forte densité de boucle de dislocation, alors que l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV ne génère que peu de dommages.

2.2. Etude de l'état de contraintes en DRX

Pour déterminer l'état de déformation/contrainte induit par l'irradiation simple faisceau dans nos échantillons, nous avons appliqué la méthode des $\sin^2\psi$ [124, 125]. Cette méthode, déjà appliquée à des polycristaux d' UO_2 irradiés avec des ions He [139], a été mise en place selon la méthode des réflexions hkl multiples de telle sorte que l'angle ψ varie avec l'angle de Bragg selon la relation [140] :

$$\psi = \theta_{\text{Bragg}}^{\text{hkl}} - \omega \quad (3.1)$$

Comme l'angle d'incidence ω est fixé lors des mesures en incidence rasante, la profondeur de pénétration des rayons X est constante ($\sim 1 \mu\text{m}$), quelle que soit la raie de diffraction considérée. Les auteurs ont montré que l'irradiation d'un polycristal induit un état de contrainte triaxial qui peut être décrit par deux contributions [141–145] : (1) la contrainte hydrostatique qui résulte de la formation des défauts d'irradiation et (2) la contrainte biaxiale dans le plan qui se développe à cause de la réaction mécanique du substrat sous la couche irradiée. En effet, la partie non irradiée de l'échantillon empêche tout changement de dimension dans le plan du cristal parallèle à la surface d'implantation. La couche irradiée ne se déforme alors que selon la normale à la surface. Les expressions permettant le calcul de ces contraintes ont été détaillées au paragraphe 4.1.2 du Chapitre 2.

Les diffractogrammes ont été acquis en incidence rasante (pour mettre en place la méthode des $\sin^2\psi$) et en géométrie Bragg-Brentano. La zone sondée en incidence rasante ($\sim 1 \mu\text{m}$) lors des analyses DRX des échantillons irradiés en simple faisceau inclut (i) la zone d'implantation de l'ion basse énergie (I de 900 keV à $165 \pm 95 \text{ nm}$) et (ii) les pertes d'énergie électronique des ions les favorisant (Fe de 27 MeV à $4,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$) (Figure 3-5). La zone sondée en géométrie Bragg-Brentano (ou géométrie symétrique) varie en fonction de la raie de diffraction considérée. Au maximum, la profondeur sondée dans cette configuration est de $\sim 3 \mu\text{m}$. Dans les deux configurations d'analyses, la partie non implantée de l'échantillon ne sera donc pas sondée.

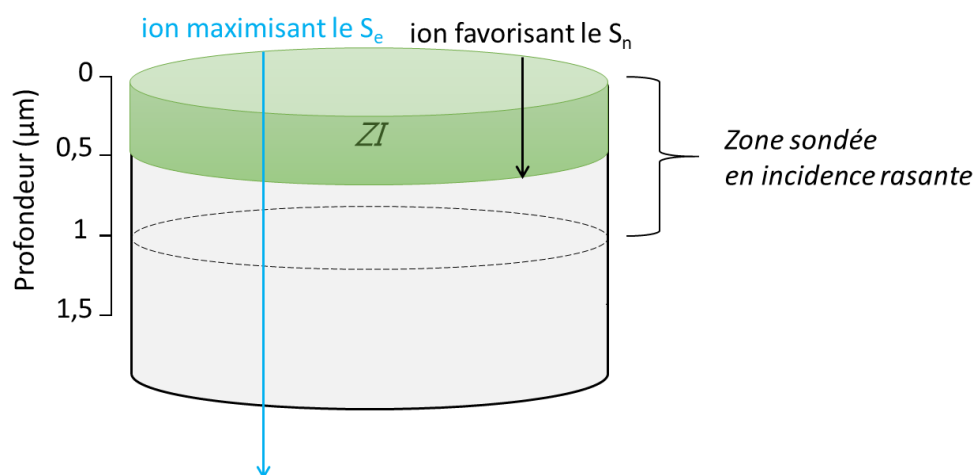


Figure 3-5 : Schéma de la zone sondée en incidence rasante et des différentes régions de l'échantillon irradié avec des ions favorisant les ralentissements soit nucléaires soit électroniques.

La Figure 3-6 présente les diffractogrammes enregistrés en géométrie Bragg-Brentano sur des échantillons non irradié et irradiés avec des ions Fe de 27 MeV ou des ions I de 900 keV.

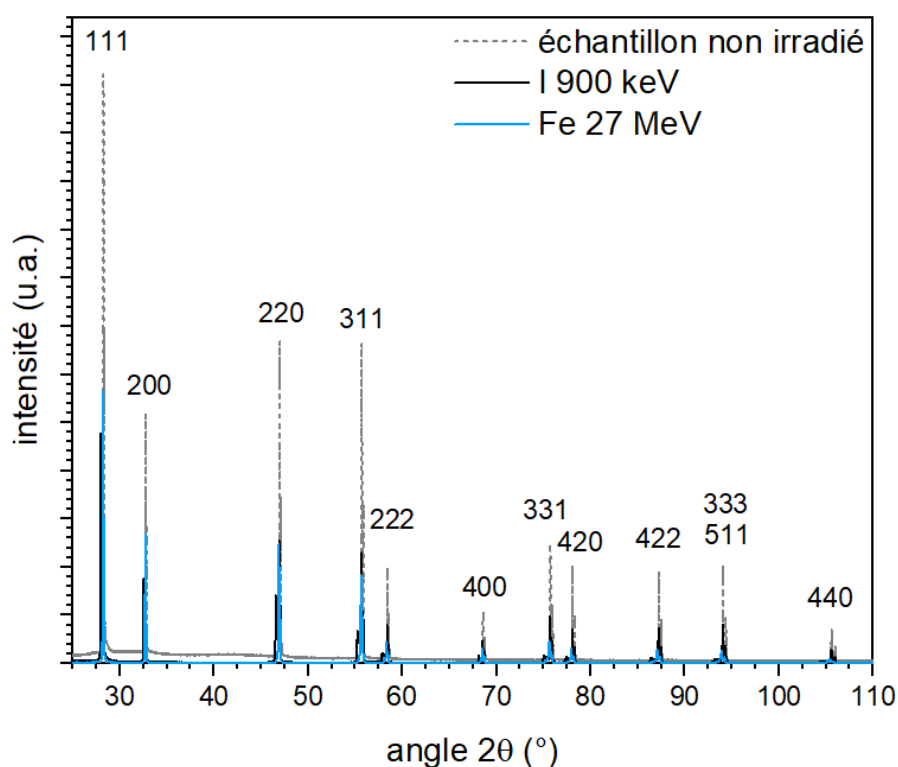


Figure 3-6 : Diffractogrammes enregistrés en géométrie Bragg-Brentano sur des échantillons de UO_2 non irradié, irradié avec des ions Fe de 27 MeV et I de 900 keV.

Toutes les raies de diffraction correspondant à la structure fluorine de l' UO_2 , et uniquement ces raies, sont présentes pour chacun des diffractogrammes ce qui signifie que la structure cristalline n'a que peu été modifiée et qu'aucune autre phase n'a été formée au cours des irradiations. Un agrandissement du diffractogramme est présenté

à la Figure 3-7, au voisinage des raies de diffraction {331} et {420} obtenues en géométrie Bragg-Brentano.

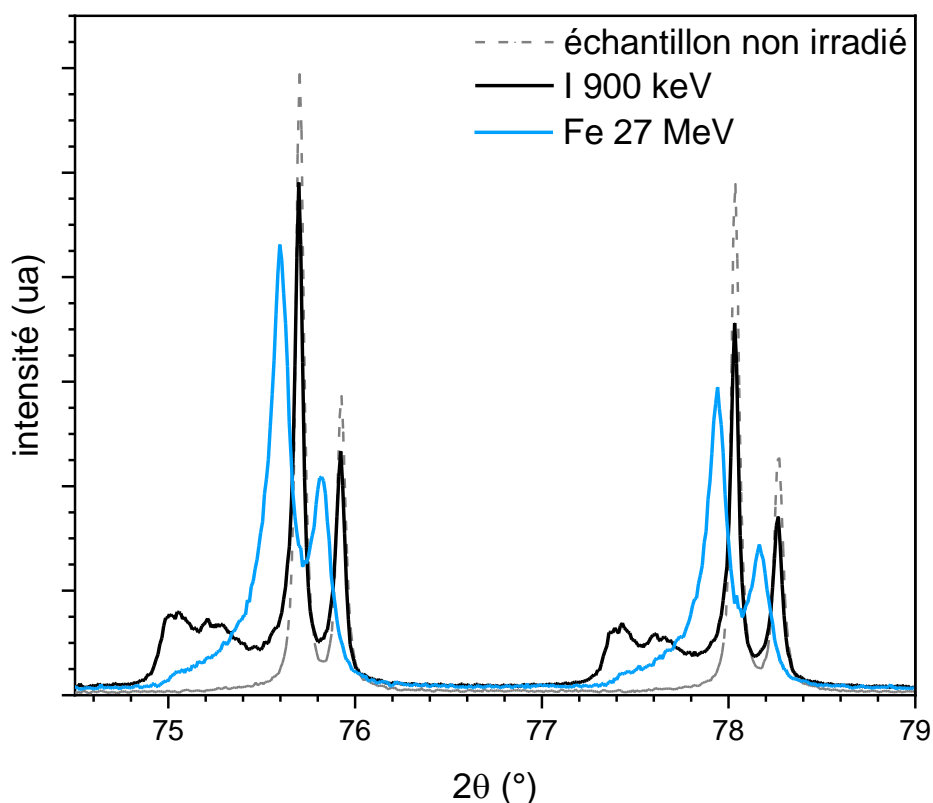


Figure 3-7 : Deux raies de diffraction, {331} et {420}, extraites des diffractogrammes complets enregistrés sur des échantillons de UO_2 irradiés avec des ions Fe de 27 MeV (trait bleu) et des ions I de 900 keV (trait noir) en géométrie Bragg-Brentano. A titre de comparaison, les raies de diffraction enregistrées sur un échantillon non irradié ont été ajoutées (trait pointillé gris).

L'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV induit un endommagement essentiellement électronique ($S_e = 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) sur le premier micron sondé. Cependant, un très faible endommagement nucléaire ($S_n = 0,1 \text{ keV.nm}^{-1}$) a tout de même lieu dans cette même zone. Par rapport au diffractogramme de l'échantillon non irradié, le diffractogramme de l'échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV présente un léger décalage de la position des pics vers les faibles angles. Ce dernier indique donc tout de même une modification de la microstructure induite sur le passage des ions Fe 27 MeV dans le premier micromètre. Notons que, comme les ions Fe de 27 MeV s'implantent à une profondeur de $\sim 4,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$, ni leur zone d'implantation, ni le substrat non irradié, ne sont donc sondés dans cette configuration de mesure (même en géométrie symétrique).

L'irradiation avec des ions I de 900 keV induit majoritairement un endommagement nucléaire jusqu'à une profondeur de $\sim 350 \text{ nm}$. Les mesures DRX effectuées sur cet échantillon permettent donc de sonder l'endommagement lié au passage des ions,

mais aussi la partie non irradiée sous-jacente. Les raies de diffraction de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV se composent donc de deux parties :

- Aux grands angles de diffraction, deux pics (toujours les raies $K_{\alpha,1}$ et $K_{\alpha,2}$ de la source de rayons X) apparaissent aux mêmes positions que celles des pics de l'échantillon non irradié. Ils correspondent donc à la partie non irradiée du cristal.
- Aux faibles angles de diffraction, un premier doublet, dû aux raies $K_{\alpha,1}$ et $K_{\alpha,2}$ de la source de rayons X, est observé. Il correspond à la couche irradiée avec des ions I de 900 keV.

Les paramètres de maille de la couche irradiée ont été déterminés à partir des pics de diffraction ajustés par des fonctions de Pseudo-Voigt. Ils ont été tracés en fonction de $\sin^2\psi$ (Figure 3-8).

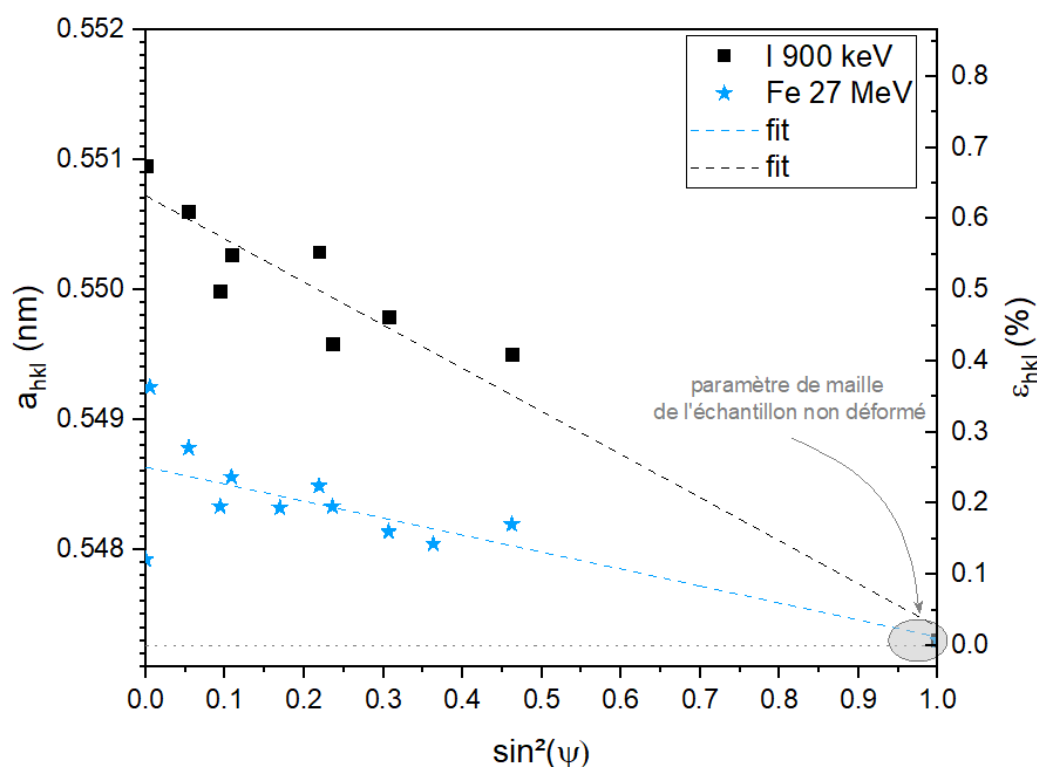


Figure 3-8 : Evolution du paramètre de maille, a_{hkl} , en fonction de $\sin^2\psi$ des échantillons d' UO_2 irradiés avec des ions Fe de 27 MeV (étoiles bleues) et avec des ions I de 900 keV (carrés noirs). La déformation associée est représentée par l'axe de droite. L'ellipse grise représente le paramètre de maille de l'échantillon non irradié (non déformé) en tenant compte des incertitudes de mesure.

Les droites obtenues possèdent une pente négative montrant que les couches irradiées sont effectivement soumises à une contrainte en compression dans le plan de l'échantillon. Toutes les déformations mesurées et les contraintes estimées sont indiquées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Déformations mesurées par DRX, déduites de la Figure 3-8, et contraintes correspondantes estimées à l'aide des propriétés élastiques de l'UO₂ déterminées dans différents polycristaux irradiés.

Irradiation	$\varepsilon_{\max}^{\text{hkl}}$ (%)	σ_{hyd} (GPa)	$\sigma_{//}$ (GPa)
Fe 27 MeV	~ 0,1	0,3 ± 0,2	-0,2 ± 0,2
I 900 keV	~ 0,6	2,0 ± 0,3	-1,1 ± 0,3

La déformation maximale (normale à la surface) de l'échantillon irradié avec des ions Fe 27 MeV atteint ~ 0,1 % (pour une valeur moyenne des déplacements par atome de ~ 0,2 dpa intégré sur 1 μm). La pente de la droite liée à l'irradiation aux ions Fe de 27 MeV est faible. Les contraintes biaxiale et hydrostatique associées sont de l'ordre de - 0,2 ± 0,2 et 0,3 ± 0,2 GPa respectivement. Ces valeurs de déformation et de contraintes sont faibles dans le cas de l'irradiation Fe 27 MeV ($(dE/dx)_{\text{elec}} \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) et en accord avec les valeurs trouvées dans des conditions similaires lors d'une irradiation avec des ions W de 36 MeV ($(dE/dx)_{\text{elec}} \approx 11,2 \text{ keV.nm}^{-1}$) [126]. Ces résultats indiquent que les fortes excitations électroniques et/ou les faibles interactions nucléaires induites sur le passage des ions Fe 27 MeV produisent peu de contraintes dans la structure UO₂, en accord avec les observations MET qui n'ont pas clairement permis de mettre en évidence la présence de boucles de dislocation ou de bulles cavités en dehors du bruit de fond engendré par la préparation FIB. Cela signifie que si des défauts étendus sont présents à la suite de cette irradiation, ils ne sont pas nombreux et n'induisent pas de fortes contraintes.

La déformation maximale mesurée pour l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV atteint ~ 0,6 % en accord avec les valeurs précédemment reportées dans le cas d'irradiations dans des conditions comparables [126, 141, 146, 147]. Contrairement au faisceau de Fe de 27 MeV, la contrainte engendrée par le passage des ions I de 900 keV est importante : de l'ordre de - 1,1 ± 0,3 et de 2,0 ± 0,3 GPa pour les contraintes biaxiale et hydrostatique, respectivement. Ces valeurs de contraintes sont en bon accord avec les valeurs trouvées lors d'irradiations similaires réalisées précédemment [126]. Ces résultats suggèrent que les pertes nucléaires induites par les ions I de 900 keV génèrent un grand nombre de défauts qui participent à la déformation de la couche implantée, comme le montrent les résultats MET.

2.3. Étude de l'évolution des défauts ponctuels par spectroscopie Raman

L'évolution des défauts ponctuels sous irradiation a été suivi en spectroscopie Raman. Des mesures ont été réalisées avant et après les différentes irradiations en spectroscopie Raman.

La Figure 3-9 présente les spectres Raman de l'échantillon avant irradiation et des échantillons irradiés avec des ions Fe de 27 MeV à une fluence de 8×10^{14} Fe.cm⁻² et avec des ions I de 900 keV à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻².

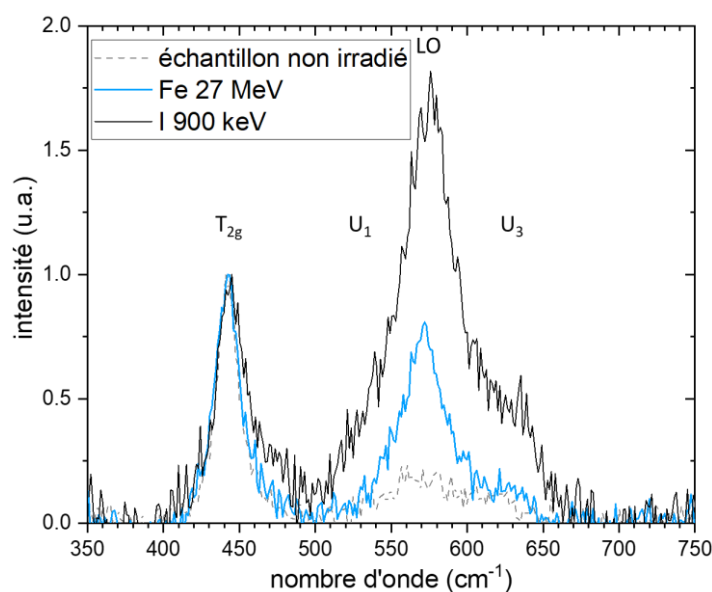


Figure 3-9 : Spectres Raman enregistrés sur des échantillons non irradiés puis irradiés avec des ions Fe de 27 MeV ou des ions I de 900 keV.

Tous les spectres Raman présentent une bande à une position de 445 cm^{-1} associée à la bande T_{2g} , signature de la structure fluorine de l' UO_2 . L'irradiation induit un élargissement de cette bande. Ce dernier est plus important dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV ($+ 9 \text{ cm}^{-1}$) que dans le cas de l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV ($+ 3 \text{ cm}^{-1}$). Notons que seule la largeur est affectée par l'endommagement nucléaire. La position et l'aire de la bande T_{2g} évolue peu pendant l'irradiation.

Les spectres Raman obtenus révèlent également la présence des bandes de défauts U_1 , LO et U_3 entre 500 et 650 cm^{-1} . L'aire de ces bandes est la plus élevée dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV. Afin d'obtenir des données quantitatives à partir de ces spectres, l'ajustement est réalisé à partir de fonctions lorentziennes sur la bande T_{2g} et sur le massif de défauts (U_1 , LO et U_3 lorsqu'elles sont visibles, LO et U_3 lorsque la bande U_1 n'est pas assez intense pour être discernée). La Figure 3-10 présente les ajustements des spectres Raman de l'échantillon non irradié (a) et des échantillons irradiés avec des ions I de 900 keV et avec des ions Fe de 27 MeV (b et c).

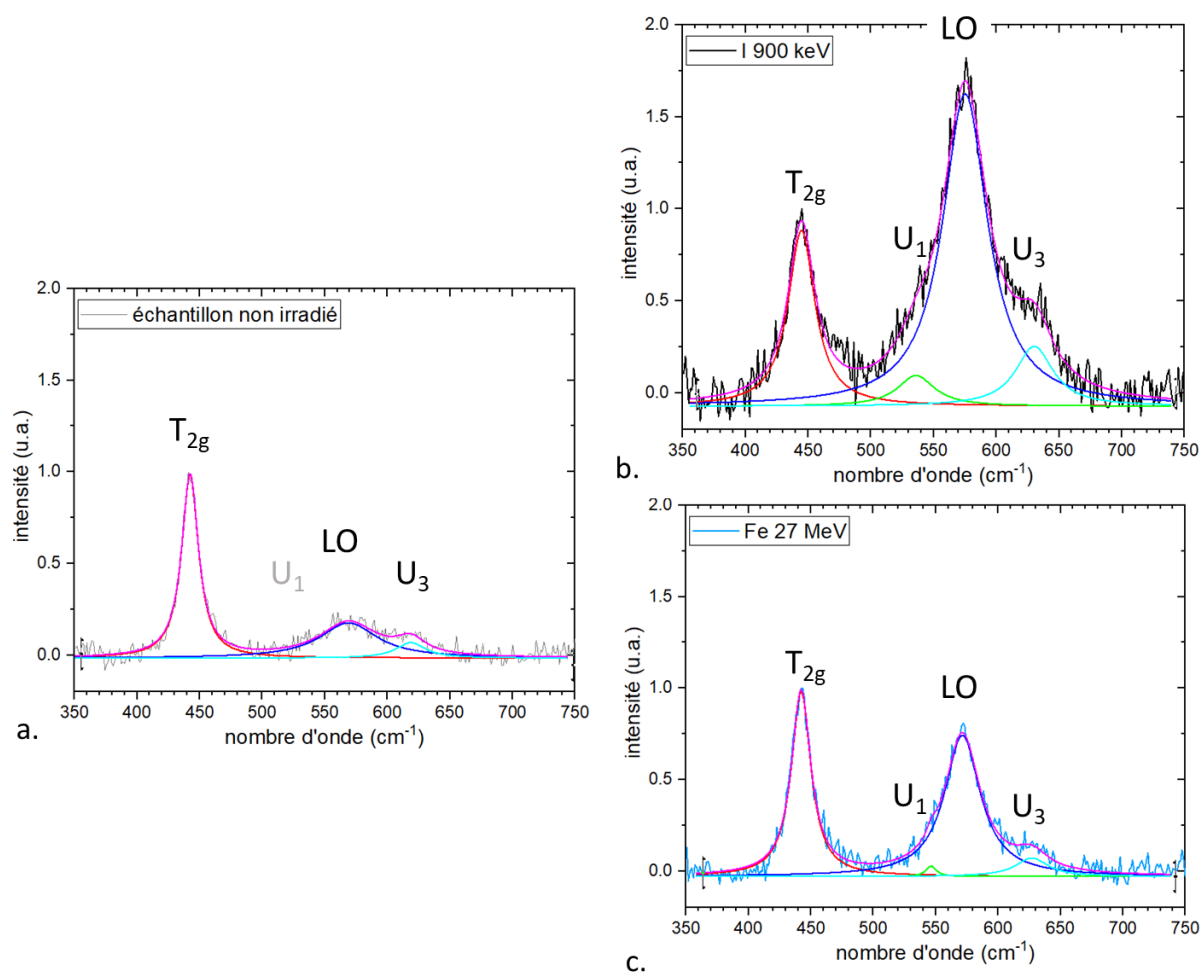


Figure 3-10 : Ajustement des spectres Raman enregistrés sur des échantillons (a) non irradié, (b) irradié avec des ions I de 900 keV et (c) irradié avec des ions Fe de 27 MeV.

Le spectre de l'échantillon non irradié présente la bande T_{2g} ainsi que les bandes LO et U₃. La bande U₁, quant à elle, n'est pas observable dans cet échantillon (Figure 3-10(a)). L'ajustement est donc réalisé sur trois bandes (T_{2g}, LO et U₃). L'ajustement du spectre de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV confirme que les trois bandes U₁, LO et U₃ sont exacerbées par l'endommagement nucléaire engendré sur le passage des ions I (Figure 3-10(b)). Enfin, l'ajustement du spectre de l'échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV présente les trois bandes du massif de défauts mais à une intensité moindre que celle du massif de défauts créés par les ions I de 900 keV (Figure 3-10(c)). Cette diminution semble être *a priori* liée à l'apport couplé de l'endommagement nucléaire faible et des excitations électroniques dans le cas de l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV (~ 0,2 dpa) par rapport à l'apport seul de l'endommagement nucléaire dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV (~ 4,5 dpa).

Différentes données peuvent être déduites de ces ajustements : notamment la largeur à mi-hauteur de la bande T_{2g} et l'aire de la bande LO (normalisée par l'aire initiale de la bande T_{2g}).

Tableau 3-4 : Paramètres déduits de l'ajustement des spectres Raman présentés à la Figure 3-10.

Echantillon	Largeur de la bande T _{2g} (cm ⁻¹)	Aire de la bande LO (ua)	Aire initiale de la bande T _{2g} (ua)	Aire normalisée de la bande LO (ua)
Non irradié	15,4 ± 1,0	11767	15034	0,8 ± 0,2
Irradié I 900 keV	24,2 ± 1,0	39399	14351	2,7 ± 0,2
Irradié Fe 27 MeV	19,5 ± 1,0	22514	22284	1,0 ± 0,2

L'aire normalisée de la bande LO a triplé dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV par rapport à l'échantillon non irradié. L'échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV présente quant à lui une aire normalisée de la bande LO légèrement plus élevée que celle de l'échantillon non irradié, mais moindre que dans le cas de l'irradiation avec les ions I de 900 keV.

Notons que pour une valeur de déplacements par atomes équivalente ($\sim 0,2$ dpa) sur la zone sondée ($\sim 1 \mu\text{m}$), l'aire normalisée de la bande LO mesurée pour une irradiation avec des ions Fe de 27 MeV ($8 \times 10^{14} \text{ Fe.cm}^{-2}$ qui correspond à $\sim 0,2$ dpa) diminue de 43 % par rapport à une irradiation avec des ions I de 900 keV ($1,5 \times 10^{13} \text{ I.cm}^{-2}$ qui correspond à la même valeur de 0,2 dpa) (Figure 3-11). Ce résultat s'explique par la différence d'apport d'énergie électronique au système, irradié à la même température. Pour un niveau d'endommagement équivalent, les excitations électroniques engendrés sur le passage des ions Fe conjointement à l'endommagement nucléaire contribuent à diminuer le signal Raman mesuré.

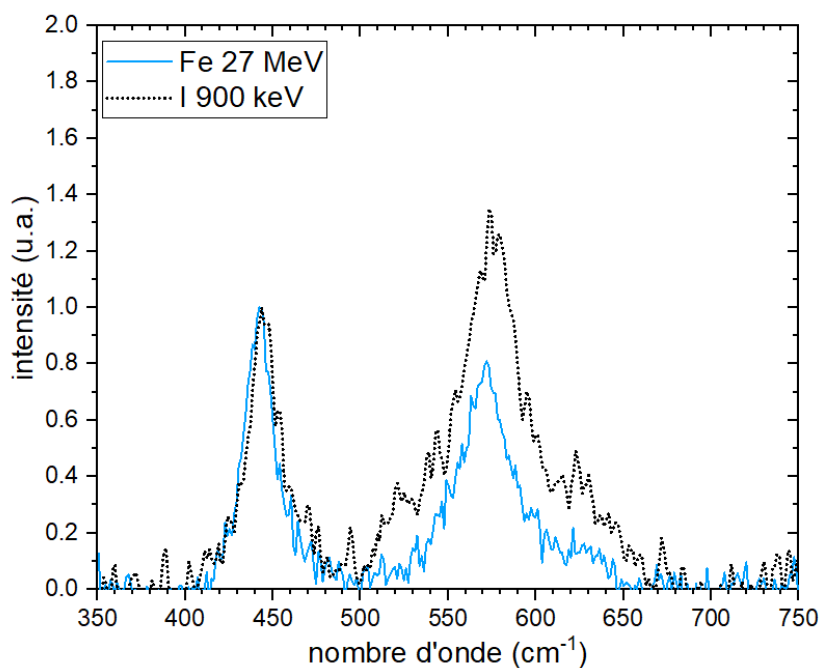


Figure 3-11 : Spectres Raman de l'échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV pour un endommagement correspondant à $\sim 0,2$ dpa et de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV pour un endommagement de $\sim 0,2$ dpa.

L'ensemble de ces résultats montrent que l'endommagement de la structure est plus important dans le cas d'un échantillon irradié avec des ions I de 900 keV que dans le cas d'un échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV à la fin de l'irradiation. En effet, la position et la largeur à mi-hauteur de la bande T_{2g} évolue alors qu'elle s'élargit significativement dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV. De plus, l'aire normalisée de la bande LO est moins élevée lorsque le dépôt d'énergie électronique s'effectue conjointement à l'endommagement nucléaire (cas de l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV) que lors de l'irradiation avec des ions I de 900 keV, induisant de façon majoritaire des pertes d'énergie nucléaire. De la même façon, nous avons observé que, pour une même valeur de déplacements atomiques, l'aire normalisée de la bande LO est plus faible dans le cas de l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV que dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV. Pour les ions Fe, les pertes d'énergie d'origine électronique prédominent sur celles d'origine nucléaire ($S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$ et $S_n \approx 0,1 \text{ keV.nm}^{-1}$). Les excitations électroniques se produisant sur le passage d'un ion Fe semblent donc modifier de façon significative la formation des défauts ponctuels induits conjointement par l'endommagement nucléaire du même ion.

2.4. Conclusions

Concernant l'irradiation avec des ions I de 900 keV, l'échantillon irradié à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻² (soit 4,5 dpa) présente des boucles de dislocation avec une densité de $(12,2 \pm 2,5) \times 10^{16}$ boucles.cm⁻³ dont 14% ont une taille comprise entre 5 et 15 nm. Par ailleurs, les analyses par spectroscopie Raman après irradiation montrent une évolution significative de la structure cristalline d'UO₂ (largeur de la bande T_{2g}) et une augmentation importante de la quantité de défauts ponctuels (intensité de la bande LO) par rapport à l'état non irradié. Ces évolutions microstructurales sont couplées à une augmentation des contraintes biaxiale (-1,1 GPa) et hydrostatique (2,0 GPa). Les défauts engendrés par les ions I induisent une forte contrainte en compression dans la couche irradiée de l'échantillon.

L'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV induit peu d'effet sur la microstructure de l'UO₂. Les observations MET n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de défauts étendus sur le passage des ions Fe (dans la zone proche de la surface d'implantation), notamment à cause des défauts induits par la préparation FIB. Une faible déformation et peu de contraintes ont été mesurées en DRX qui ne mesure que les pertes d'énergie essentiellement électronique de ces ions. Une faible quantité de défauts ponctuels est également mesurée en spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman étant une technique d'analyse très sensible, cette dernière est vraisemblablement générée par la faible quantité de déplacements atomiques (~ 0,2 dpa) induits par le passage de l'ion Fe dans la matière. De plus, pour une même valeur d'endommagement nucléaire, la quantité de défauts ponctuels mesurée est plus faible dans le cas de l'échantillon irradié avec des ions Fe que dans celui irradié avec des ions I ce qui montre un effet du dépôt concomitant d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire. Afin d'étudier ce phénomène plus en détail, des irradiations en double faisceau sont menées. Ainsi, dans la prochaine partie, nous comparerons l'effet sur la microstructure des irradiations simple faisceau (I 900 keV), et couplées (I 900 keV et Fe 27 MeV) réalisées de manière séquentielle ou simultanée. Nous nous intéresserons toujours uniquement à la zone de recouvrement des deux faisceaux, c'est-à-dire la zone d'implantation de l'iode (les 350 premiers nanomètres).

3. Etude de l'évolution des défauts étendus sous irradiation double faisceau

Nous avons suivi l'évolution de la microstructure d'UO₂ sous l'effet couplé du dommage balistique (I 900 keV) et des excitations électroniques (Fe 27 MeV, $S_e \approx 10,8$ keV.nm⁻¹). Deux échantillons ont été observés en MET :

- L'échantillon pré-endommagé avec le faisceau d'ions I de 900 keV puis subséquentement irradié avec le faisceau d'ions Fe de 27 MeV (I + Fe),
- L'échantillon irradié simultanément avec le faisceau d'ions Fe de 27 MeV et le faisceau d'ions I de 900 keV (I & Fe).

Seul l'échantillon irradié simultanément avec les deux faisceaux a été caractérisée par spectroscopie Raman et par DRX. Les valeurs de fluences atteintes au cours de ces différentes irradiations sont de : 4×10^{14} I.cm⁻² pour l'irradiation avec des ions I de 900 keV et 8×10^{14} Fe.cm⁻² pour l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV. La fluence des ions I lors des irradiations double faisceau est moindre que dans le cas de l'irradiation simple faisceau correspondante à cause de problèmes techniques au cours de l'irradiation (*cf* Annexe 3).

3.1. Suivi de l'évolution des défauts étendus

3.1.1. *Boucles et lignes de dislocation*

La Figure 3-12 compare les micrographies MET obtenues sur un échantillon irradié en simple faisceau (à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻², Figure 3-12(a)) avec celles obtenues sur des échantillons irradiés, soit de façon séquentielle (Figure 3-12(b)), soit de façon simultanée (Figure 3-12(c)).

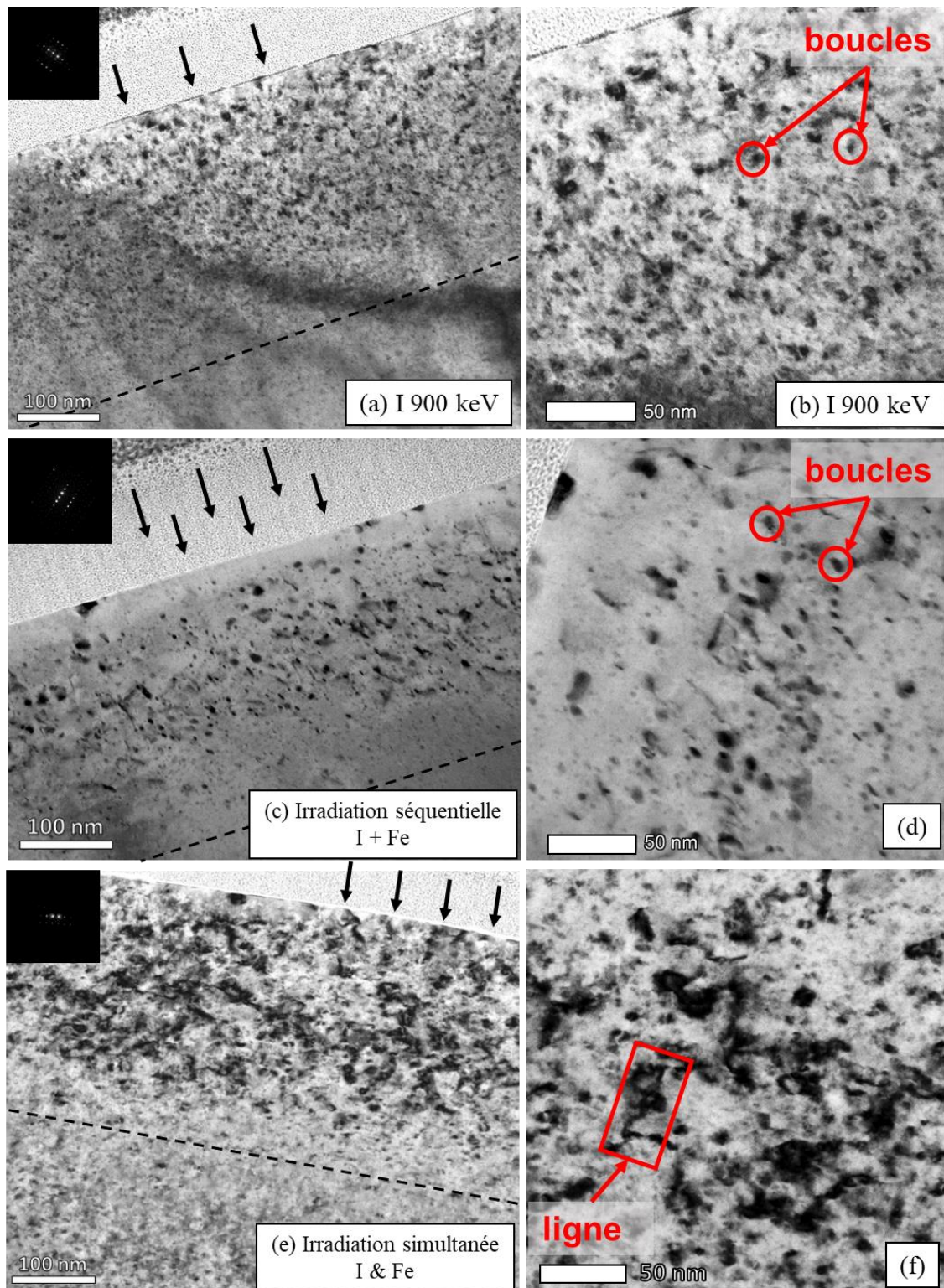


Figure 3-12 : Micrographies MET en champ clair réalisées sur des échantillons UO_2 irradiés (a et b) avec des ions I de 900 keV seuls, (c et d) de façon séquentielle (pré-endommagé avec des ions I à 900 keV puis irradié avec des ions Fe à 27 MeV), et (e et f) simultanément avec un faisceau d'ions I à 900 keV et un faisceau d'ions Fe à 27 MeV. Les vecteurs de diffraction sont orientés selon la direction $\langle 200 \rangle$. Les flèches représentent la surface d'implantation. Le trait pointillé noir indique la limite en profondeur de la zone d'implantation de l'ion I.

La zone d'intérêt se situe toujours dans la zone d'implantation de l'ion I, délimitée par le trait en pointillé noir. Comme nous l'avons discuté dans la partie précédente, l'irradiation avec des ions I de 900 keV conduit à la formation de nombreuses boucles de dislocations pour ce niveau d'endommagement (Figure 3-12(a)). Tandis que l'irradiation séquentielle (I+Fe) ne génère aussi que des boucles de dislocation (Figure 3-12(d)), la microstructure diffère nettement après une irradiation simultanée (I & Fe), induisant non seulement des boucles mais aussi des lignes de dislocation (Figure 3-12(f)). Cependant, la fluence des ions I en double faisceau (irradiation séquentielle ou simultanée) est deux fois moindre que lors de l'irradiation simple faisceau (4×10^{14} I.cm⁻² contre 7×10^{14} I.cm⁻²). Comme nous avons pu le montrer dans le Chapitre 1 à partir des données de la littérature, l'évolution de la microstructure engendrée par les ions I seuls devrait être moins avancée à une fluence de 4×10^{14} I.cm⁻² qu'à 7×10^{14} I.cm⁻². Ainsi, soit moins de boucles de dislocation seraient observées à 4×10^{14} I.cm⁻² qu'à 7×10^{14} I.cm⁻², soit les boucles observées à 4×10^{14} I.cm⁻² seraient moins grandes qu'à 7×10^{14} I.cm⁻². Nous pouvons toutefois supposer que l'endommagement généré par les ions I à une fluence de 4×10^{14} I.cm⁻² serait un peu trop faible pour être différencié de celui induit par la préparation FIB. C'est pourquoi la lame FIB de l'échantillon implanté à la fluence de 4×10^{14} I.cm⁻² n'a pas été réalisée.

Le Tableau 3-5 récapitule la densité et la taille moyenne des boucles de dislocation et la densité des lignes de dislocation pour l'irradiation simultanée.

Tableau 3-5 : Densité et taille moyenne des boucles de dislocation induites par une implantation avec des ions I seuls, par une irradiation simultanée et séquentielle. Le vecteur de diffraction est selon la direction <200>.

Echantillon	Densité de boucles (boucles.cm ⁻³) g selon <200> $\times 10^{16}$	Diamètre moyen des boucles (nm)	Densité de lignes (cm ⁻²) $\times 10^9$
I 900 keV (7×10^{14} I.cm ⁻²)	$12,2 \pm 2,5$	$1,7 \pm 0,3$	-
Irradiation séquentielle I + Fe (4×10^{14} I.cm ⁻²)	$7,4 \pm 4,1$	$3,5 \pm 0,4$	-
Irradiation simultanée I & Fe (4×10^{14} I.cm ⁻²)	$5,0 \pm 1,0$	$5,6 \pm 0,3$	$14,1 \pm 2,9$

Lors de l'irradiation séquentielle (I + Fe), la densité de boucles de dislocation tend à diminuer par rapport à celle observée dans le cas de l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV. Cependant, à cause de la différence de fluence pour les ions I dans ces deux conditions d'irradiation, il semble difficile de conclure sur un effet du couplage des excitations électroniques et de l'endommagement nucléaire sur la densité de boucles. Par ailleurs, la présence des défauts FIB en même quantité rend cette discussion délicate. En revanche, la taille moyenne des boucles de dislocation lors de l'irradiation séquentielle présente une nette augmentation par rapport à l'iode seul (et même par rapport au FIB), vraisemblablement engendrée par le passage des ions Fe sur les défauts existants. Lors de l'irradiation avec des ions I de 900 keV, il est établi d'après les nombreux résultats de la littérature que les boucles ne présenteraient pas une taille moyenne plus importante à une fluence de 4×10^{14} I.cm⁻² que celle obtenue pour la fluence de 7×10^{14} I.cm⁻² ($1,7 \pm 0,3$ nm). Ainsi, les excitations électroniques ont vraisemblablement induit un grossissement des boucles de dislocation présentes dans l'échantillon lors de l'irradiation séquentielle ($3,5 \pm 0,4$ nm).

Lors de l'irradiation simultanée avec les deux faisceaux I & Fe, les micrographies MET montrent la présence de lignes de dislocation avec quelques boucles de dislocation. La microstructure est radicalement différente de celle observée lors de l'irradiation avec des ions I de 900 keV seuls. La taille moyenne des boucles observées lors de l'irradiation simultanée ($5,6 \pm 0,3$ nm) est plus élevée que la taille moyenne des boucles de dislocation induite par l'irradiation avec des ions I de 900 keV ($1,7 \pm 0,3$ nm). Par conséquent, lors de l'irradiation simultanée, les boucles de dislocation ont aussi grossi de façon significative et ont même interagi par recouvrement géométrique pour former des lignes de dislocation. La densité de boucles semble donc avoir diminué, comme observé précédemment dans la littérature lorsque les boucles interagissent pour former des lignes. Cependant, la différence de fluence et la présence des défauts FIB ne nous permettent pas de commenter clairement l'évolution de la densité de boucles.

Dans le but de comparer plus pertinemment ces différentes microstructures, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la distribution en taille des boucles en fonction des conditions d'irradiation (Figure 3-13).

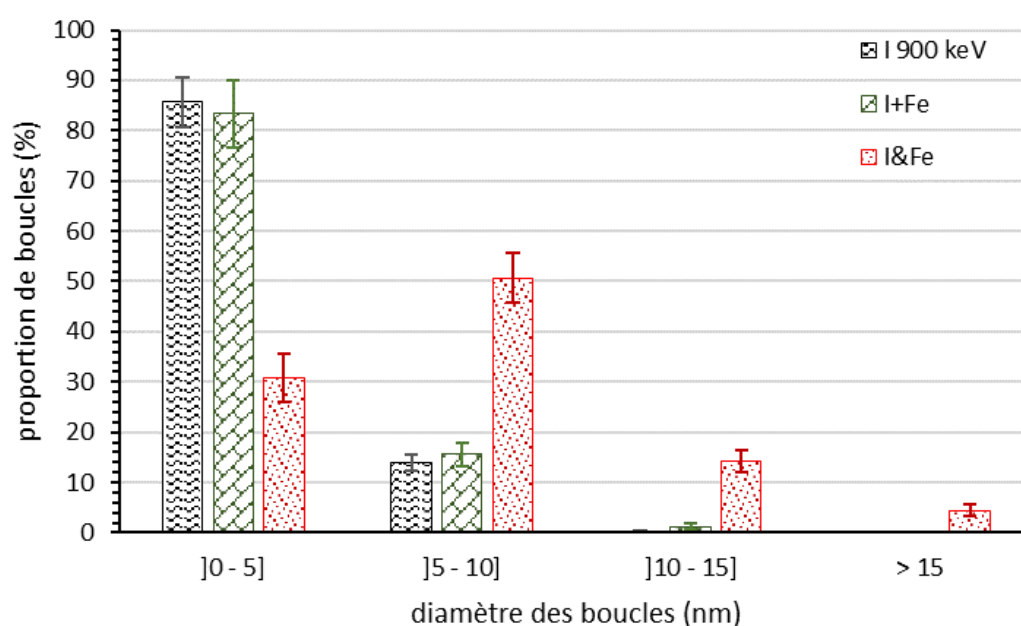


Figure 3-13 : Répartition en taille des boucles de dislocation induites dans UO_2 pour différentes conditions d'irradiation.

La distribution en taille des boucles lors de l'irradiation séquentielle I + Fe est quasi identique à celle de l'irradiation avec des ions I de 900 keV à la fluence de $7 \times 10^{14} \text{ I.cm}^{-2}$ pour les classes en taille < 10 nm. Soulignons que pour une fluence des ions I plus faible, nous pouvons supposer que l'histogramme serait éventuellement légèrement différent : les boucles de taille inférieure à 5 nm seraient plus représentées, et celles comprises entre 5 et 10 nm de diamètre seraient observées dans une plus faible proportion. Quoi qu'il en soit, pour l'irradiation séquentielle, de nombreuses boucles

de taille inférieure à 5 nm sont toujours observées : elles sont à la fois dues à la contribution de la préparation par FIB et à la nucléation continue se produisant sous irradiation. En revanche, les boucles de dislocation semblent grossir. Il y a ainsi quelques boucles de taille supérieure à 10 nm (1,2 % de boucles dont la taille est comprise entre 10 et 15 nm) alors qu'elles sont absentes dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV (aussi bien pour la fluence de 7×10^{14} que celle de 4×10^{14} I.cm⁻²). Ces observations mettent en évidence les premières étapes de grossissement des boucles de dislocation dans le cas de l'irradiation séquentielle. A contrario, lors de l'irradiation simultanée (I & Fe), la proportion de boucles de taille inférieure à 5 nm est fortement diminuée, d'un facteur supérieur à 2,5, au profit des boucles de plus grande taille. La proportion des boucles de taille comprise entre 5 et 10 nm augmente de plus d'un facteur 3, celles de taille comprise entre 10 et 15 nm est 45 fois supérieure à celles mesurées dans l'échantillon irradié aux ions I seuls. De plus, une nouvelle classe en taille apparaît (boucles de tailles supérieures à 15 nm). Ces observations mettent clairement en évidence le grossissement des boucles de dislocation induites par les ions I de 900 keV sur le passage des ions Fe de 27 MeV. Cette tendance est exacerbée par rapport à l'irradiation séquentielle.

En conclusion, alors que seul un léger grossissement des boucles de dislocation est observé lors de l'irradiation séquentielle, l'effet de l'irradiation double faisceau est exacerbé lors de l'irradiation simultanée. En effet, les boucles grossissent de manière surprenante et des lignes de dislocation sont également observées.

3.1.2. *Bulles/cavités*

La Figure 3-14 compare les micrographies MET obtenues en condition de sur-focalisation sur un échantillon irradié en simple faisceau (à une fluence de 7×10^{14} I.cm⁻², Figure 3-12(a)) avec celles obtenues sur des échantillons irradiés, soit de façon séquentielle (I + Fe, Figure 3-12(b)), soit de façon simultanée (I & Fe, Figure 3-12(c)).

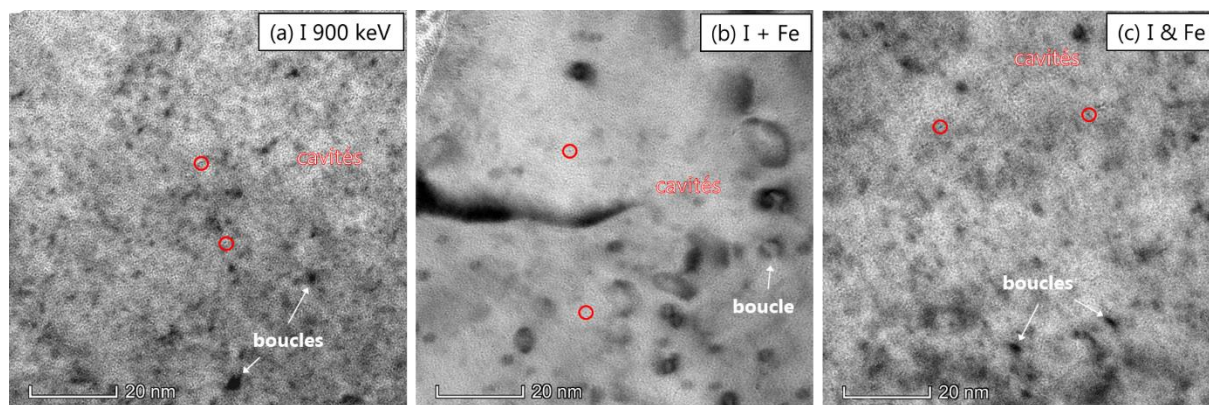


Figure 3-14 : Micrographies MET en condition de sur-focalisation ($\Delta f = +100$ nm) illustrant les cavités (entourées en rouge) et les boucles de dislocation (indiquées par des flèches blanches) induites par une irradiation à 25 °C avec (a) des ions I de 900 keV, (b) de façon séquentielle, avec des ions I de 900 keV puis des ions Fe de 27 MeV et (c) de façon simultanée, avec des ions I de 900 keV et des ions Fe de 27 MeV.

L'analyse des micrographies de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV, montre des bulles/cavités à une densité de $(2,4 \pm 0,6) \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et d'une taille moyenne de $0,4 \pm 0,1$ nm. L'irradiation séquentielle I + Fe induit une faible augmentation de la densité de bulles/cavités $((3,7 \pm 1,0) \times 10^{24} \text{ m}^{-3})$ par rapport à l'irradiation avec des ions I seuls. De même que pour l'irradiation séquentielle, l'irradiation simultanée induit aussi une augmentation de la densité de bulles par rapport à l'irradiation avec des ions I seuls $((5,1 \pm 1,3) \times 10^{24} \text{ m}^{-3})$. Pour toutes les conditions d'irradiation, la taille moyenne de ces dernières n'évolue que très peu ($0,4 \pm 0,1$ nm). Cependant, la préparation FIB génère la formation de cavités à une concentration autour de $10^{24} \text{ cavités.m}^{-3}$ et d'un diamètre moyen de 0,4 nm [35]. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, nous sommes limités par la présence des artefacts FIB qui rendent plus difficile la démonstration fiable d'une variation en termes de densité des bulles/cavités. En revanche, il est important de souligner qu'à la différence des boucles de dislocation, aucun grossissement n'a pu être mis en évidence au cours de ces irradiations double faisceau.

3.2. Etude de l'état de contrainte par DRX

Comme expliqué précédemment (Chapitre 2, paragraphe 2.2 de ce Chapitre), dans nos configurations d'analyse (incidence rasante avec un angle d'incidence de 10° et géométrie symétrique), seules la zone d'implantation des ions I de 900 keV (~ 350 nm) à laquelle se superpose les pertes d'énergie essentiellement électronique des ions Fe de 27 MeV (zone d'implantation à environ 4 μm de profondeur non détectée quelle que soit la configuration d'analyse) sont sondées. La partie non irradiée du cristal n'est donc pas sondée dans le cas de l'irradiation simultanée (I & Fe) (comme pour l'irradiation Fe 27 MeV seul). Le diffractogramme obtenu en géométrie symétrique est présenté à la Figure 3-15.

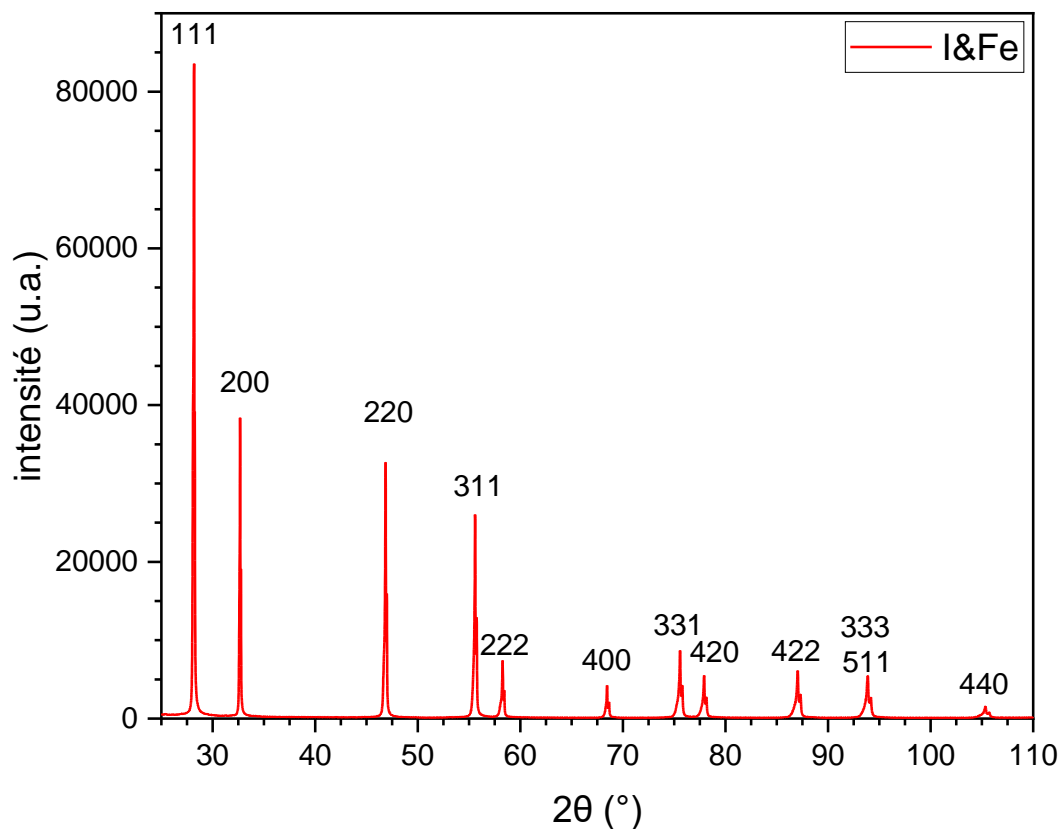


Figure 3-15 : Diffractogramme enregistré sur l'échantillon de UO_2 irradié simultanément avec les faisceaux I & Fe.

Seules les raies de diffraction correspondant à la structure fluorine du dioxyde d'uranium sont présentes sur le diffractogramme obtenu pour l'irradiation I & Fe, indiquant qu'aucune autre phase cristalline n'a été formée au cours de l'irradiation simultanée. Un agrandissement du diffractogramme dans la région angulaire des raies de diffraction {331} et {420} est présenté à la Figure 3-16.

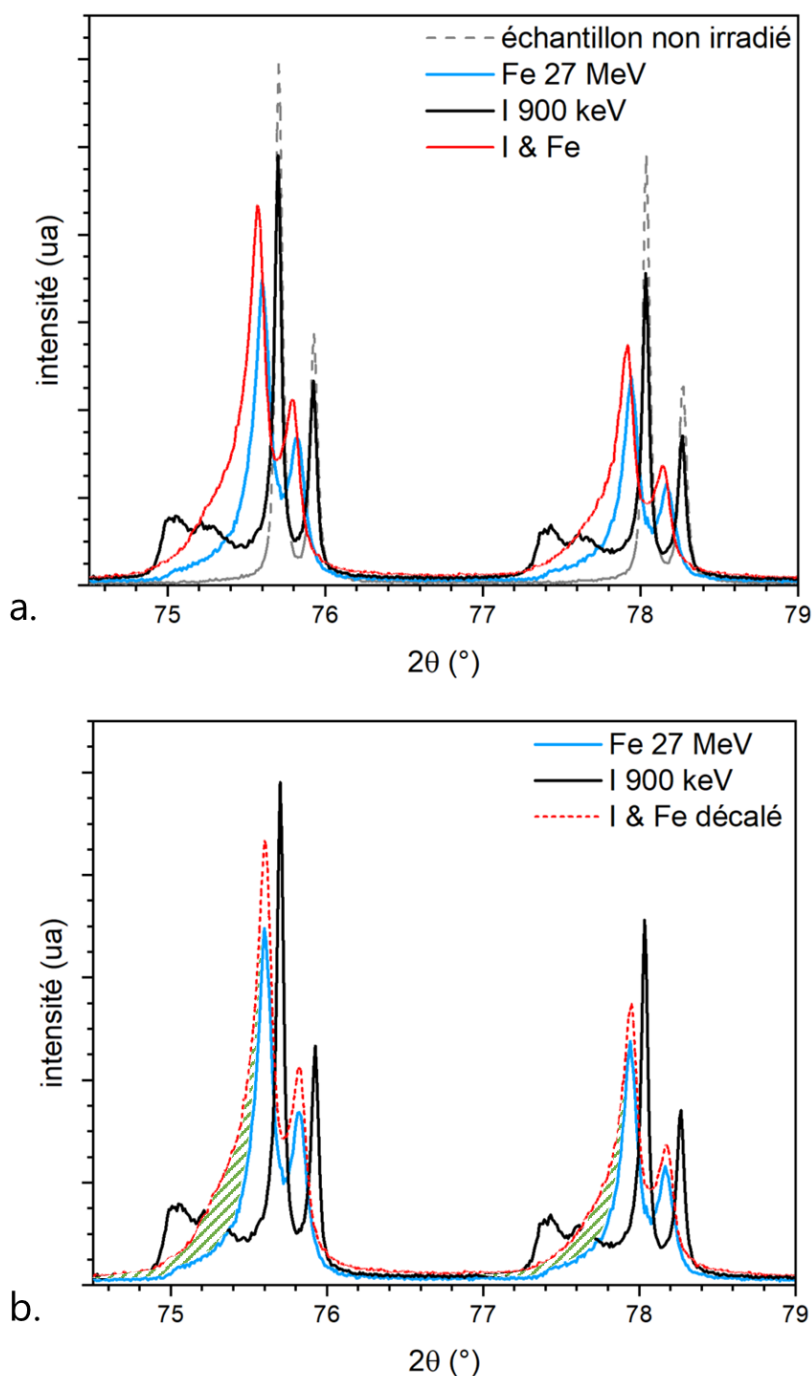


Figure 3-16 : Agrandissement du diffractogramme dans la région angulaire au voisinage des raies de diffraction {331} et {420} de (a) l'échantillon irradié simultanément avec les deux faisceaux I & Fe (traits rouges) et de l'échantillon irradié avec les seuls ions I de 900 keV (traits noirs) et avec les seuls ions Fe de 27 MeV (traits bleus) – les traits en pointillé représentent le diffractogramme enregistré sur l'échantillon non irradié – et (b) les mêmes doublets de pics de l'échantillon irradié simultanément avec les deux faisceaux I & Fe décalés angulairement pour correspondre au diffractogramme de l'échantillon irradié avec des ions Fe de 27 MeV. La différence entre les deux diffractogrammes est mise en évidence par la partie hachurée en vert entre les traits bleus et rouges.

Après l'irradiation simultanée, seul un doublet est clairement visible (Figure 3-16(a)), comme dans le cas de l'échantillon irradié en simple faisceau avec des ions Fe de 27

MeV. Ce dernier semble s'élargir de façon significative vers les faibles valeurs angulaires (au niveau du doublet induit par l'irradiation avec les ions I seuls). Le diffractogramme se distingue de celui de l'échantillon irradié avec des ions Fe seuls par cet élargissement du pic et par le décalage du pic vers les faibles valeurs angulaires. Pour visualiser plus facilement cet élargissement, nous avons décalé en angle le doublet de l'échantillon irradié simultanément avec les deux faisceaux d'ions I & Fe pour qu'il coïncide avec celui de l'échantillon irradié avec les ions Fe seuls (Figure 3-16(b)). Il est alors évident que l'asymétrie du doublet (partie hachurée en vert sur la Figure 3-16(b)) est liée à l'effet des ions I de 900 keV. Cependant, cet effet doit être radicalement différent de ce qui a été créé pendant l'irradiation avec les seuls ions I de 900 keV. Ce résultat montre que les déformations engendrées par l'irradiation avec des ions I de 900 keV ont été modifiées lors du dépôt concomitant d'énergie électronique lors de l'irradiation simultanée I & Fe. Ces hypothèses sont confirmées par les micrographies MET où des lignes de dislocation ainsi qu'une faible densité de boucles sont observées après l'irradiation simultanée, alors que la micrographie de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV ne présentait qu'une forte densité de boucles de dislocation.

L'ajustement des doublets par une fonction de Pseudo-Voigt permet de déterminer les paramètres de maille et la déformation associée de la couche irradiée de façon simultanée. Les doublets ont été ajustés par une fonction de Pseudo-Voigt lorsque cela a été possible ou manuellement lorsque la complexité de ces pics rendait l'ajustement par la fonction de Pseudo-Voigt trop compliqué. Ceci conduit nécessairement à une barre d'erreur significative, matérialisée sur la Figure 3-17 par l'ellipse grise. Sur cette Figure 3-17 sont présentés les paramètres de maille et les déformations calculées à partir des diffractogrammes réalisés en incidence rasante ($\omega = 10^\circ$) pour les irradiations simple faisceau (I de 900 keV ou Fe de 27 MeV) et pour l'irradiation simultanée (I & Fe). A $\sin^2\psi = 1$, le paramètre de maille, imposé, correspond à celui de l'échantillon non irradié.

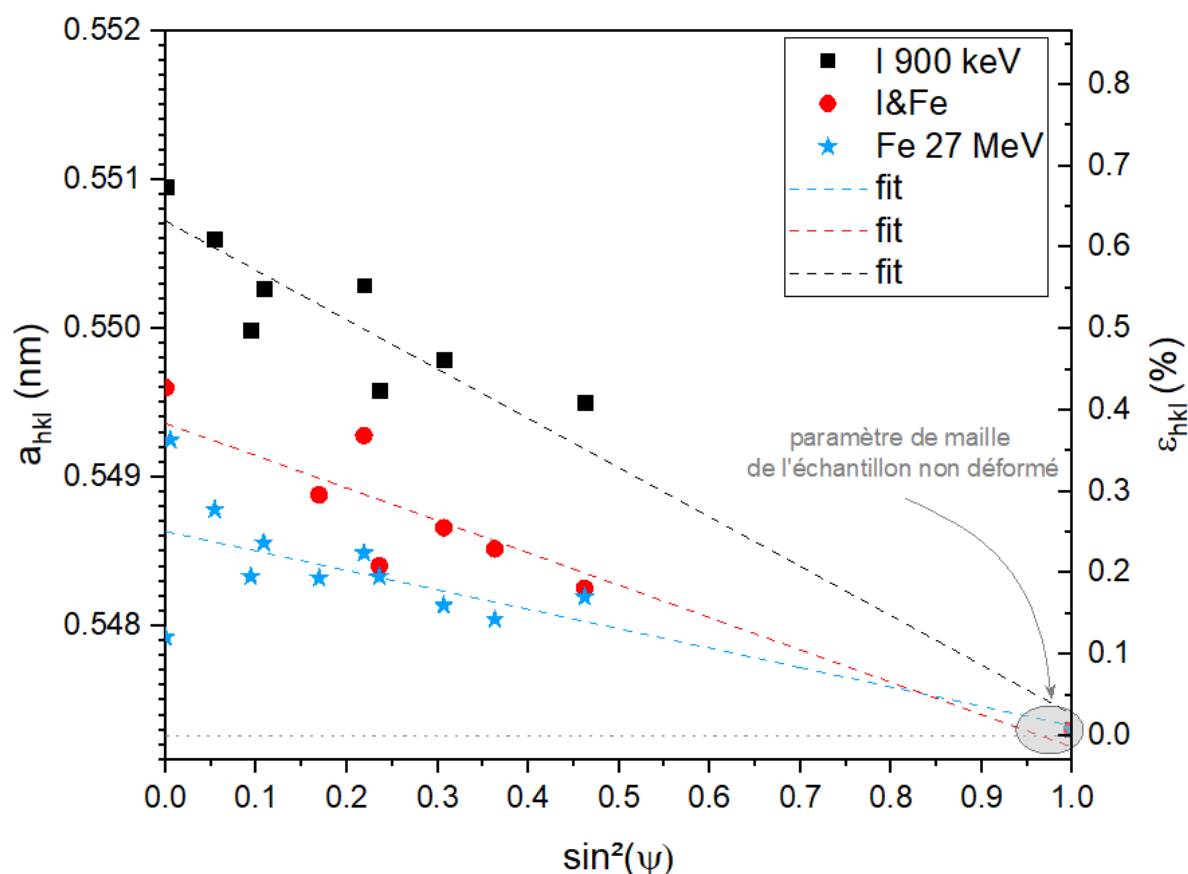


Figure 3-17 : Evolution du paramètre de maille, a_{hkl} , en fonction de $\sin^2\psi$ enregistré sur l'échantillon d' UO_2 irradié (a) avec des ions Fe de 27 MeV à une fluence de $8 \times 10^{14} \text{ Fe.cm}^{-2}$, (b) avec ions I de 900 keV à une fluence de $7 \times 10^{14} \text{ I.cm}^{-2}$ et (c) simultanément avec des ions I et Fe à des fluences de $4 \times 10^{14} \text{ I.cm}^{-2}$ et $8 \times 10^{14} \text{ Fe.cm}^{-2}$. La déformation associée est représentée par l'axe de droite. L'ellipse grise présente le paramètre de maille de l'échantillon non déformé en prenant en compte les incertitudes de mesure (ellipse dimensionnée en fonction de ces dernières).

Les droites obtenues présentent toutes une pente négative montrant que les couches irradiées sont toujours soumises à une contrainte en compression dans le plan de l'échantillon. Les valeurs de contrainte mesurées ainsi que celles des déformations sont présentées au Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Contraintes hydrostatiques et biaxiales mesurées à partir des trois droites obtenues en fonction de $\sin^2\psi$ pour les trois conditions d'irradiation (I, Fe et I & Fe).

	ε_{\max}^{hkl} (%)	σ_{hyd} (GPa)	$\sigma_{//}$ (GPa)
I 900 keV	~ 0,6	$2,0 \pm 0,3$	$-1,1 \pm 0,3$
Fe 27 MeV	~ 0,1	$0,3 \pm 0,2$	$-0,2 \pm 0,2$
I & Fe	~ 0,4	$1,2 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,3$

La déformation maximale mesurée pour l'échantillon irradié avec des ions I & Fe atteint $\sim 0,4\%$, en accord avec les valeurs reportées dans [126]. Les contraintes hydrostatique et biaxiale, respectivement de l'ordre de $1,2 \pm 0,3$ et $-0,7 \pm 0,3$ GPa, montrent des valeurs intermédiaires à celles obtenues pour les irradiations simple faisceau I et Fe. Ces constatations permettent de conclure que les contraintes engendrées par les ions I de 900 keV ont été, sur le passage des ions Fe de 27 MeV, partiellement relaxées. Cette relaxation peut provenir d'une diminution de la densité de défauts et/ou d'une modification de leur nature. Les observations MET montrent à la fois une diminution de la densité de boucles de dislocation et une transformation de ces dernières en lignes dans le cas de l'irradiation I & Fe ce qui indique que la relaxation provient essentiellement du changement de nature des défauts.

Cette étude en DRX nous a permis de valider la méthode employée (méthode des $\sin^2\psi$). Cependant, il apparaît qu'une interprétation quantitative des diffractogrammes est plus compliquée qu'attendu initialement (du fait de la forme parfois complexe des pics rendant l'ajustement délicat). Des expériences sur synchrotron permettraient de s'affranchir de la raie $K_{\alpha,2}$ et d'avoir des signaux plus intenses. Toutefois, cette première analyse a permis de proposer une description de l'état de déformation/contrainte des échantillons irradiés, quelle que soit la séquence d'irradiation étudiée, et de montrer les mêmes tendances qu'avec les autres techniques.

3.3. Etude de l'évolution des défauts ponctuels par spectroscopie Raman

3.3.1. *Evolution des défauts ponctuels moyennée sur la profondeur sondée*

La Figure 3-18 regroupe les spectres Raman pour les différentes conditions d'irradiation, ainsi que les valeurs de la largeur de la bande T_{2g} et de l'aire normalisée de la bande LO après ajustement des spectres. Précisons ici que les valeurs mesurées correspondent à celles du signal intégré sur toute l'épaisseur de la zone sondée par spectroscopie Raman ($\sim 1 \mu\text{m}$).

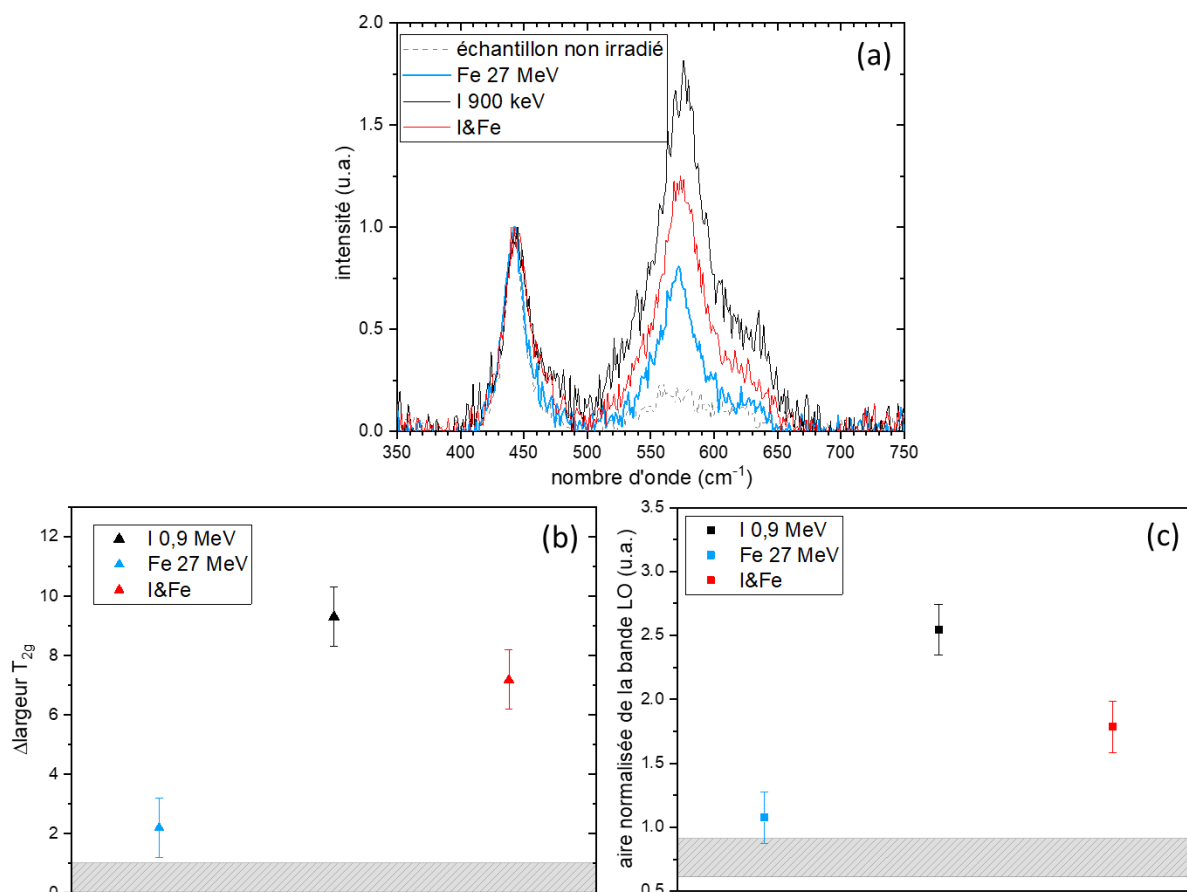


Figure 3-18 : (a) Spectres Raman enregistrés sur les échantillons non irradié et irradiés en simple faisceau (I 900 keV et Fe 27 MeV) et simultanément avec les deux faisceaux (I & Fe) ; (b) la différence entre la largeur de la bande T_{2g} du spectre considéré et celle de l'échantillon non irradié et (c) aire normalisée de la bande LO par rapport à celle de l'échantillon non irradié, obtenus après ajustement des spectres par une fonction lorentzienne, les rectangles gris sont dans les deux cas représentatifs de l'échantillon non irradié.

Au cours de l'irradiation simultanée, l'élargissement de la bande T_{2g} diminue de 22 ± 4 % par rapport à l'irradiation avec des ions I de 900 keV. De plus, une diminution de 39 ± 4 % de l'aire normalisée de la bande LO est observée par rapport à l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV mettant en exergue l'effet du dépôt concomitant d'énergie électronique lors de l'irradiation simultanée I & Fe.

Afin de comparer les différents échantillons irradiés en fonction de la profondeur, ceux-ci ont été découpés et enrobés dans la résine sur leur tranche. Les étapes de préparation de ces sections transverses ont été reportées au Chapitre 2, Figure 2-20. Le but est l'obtention d'une information en fonction de la profondeur et non plus une information moyennée sur la profondeur sondée par spectroscopie Raman, notamment afin de s'affranchir d'une possible variation de profondeur sondée au cours de l'irradiation et d'étudier plus finement l'évolution du signal en fonction du dépôt d'énergie.

3.3.2. Evolution de l'endommagement en fonction de la profondeur

Les cartographies réalisées à partir des sections transverses d'un échantillon irradié avec des ions I de 900 keV et d'un échantillon irradié de façon simultanée avec les deux faisceaux d'ions I & Fe ont été réalisées en spectroscopie Raman (Figure 3-19). Les spectres Raman ont été acquis en fonction de la profondeur avec un pas de 0,2 μm . Pour rappel, la taille du spot laser est d'environ 0,7 μm .

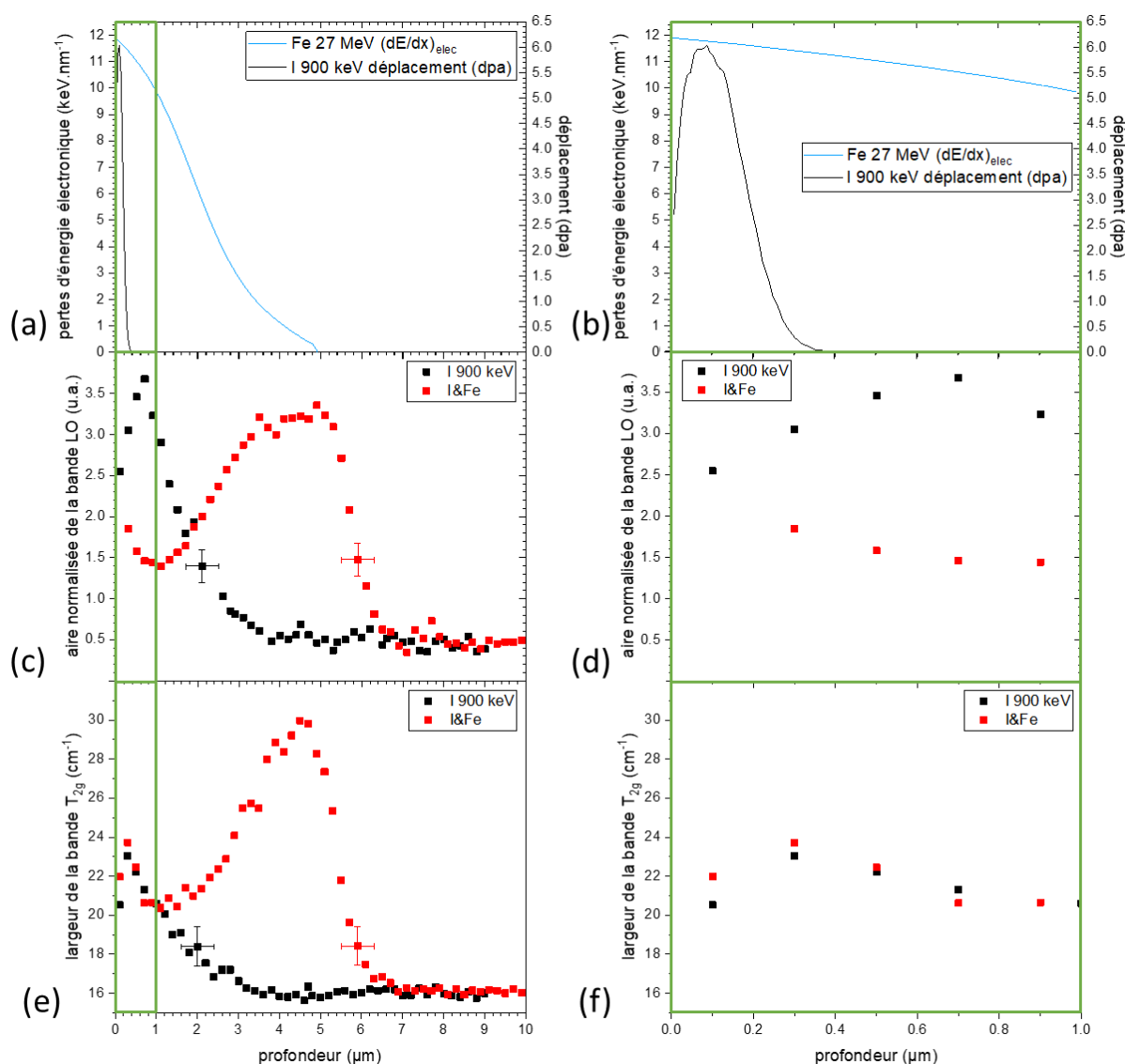


Figure 3-19 : Aire normalisée de la bande LO (c et d) et largeur de la bande T_{2g} (e et f) déduite des spectres Raman en fonction de la profondeur mesurées sur des échantillons irradiés aux ions I de 900 keV et simultanément avec des ions I et Fe (I & Fe). Les distributions en profondeur des dpa pour les ions I de 900 keV et de la perte d'énergie électronique pour les ions Fe de 27 MeV, simulées par SRIM, sont placées à titre de comparaison (a et b). La région comprise entre la surface et 1 μm , repérée par la ligne verticale verte, est agrandie en (b, d, f) par souci de clarté.

Deux paramètres sont suivis en fonction de la profondeur : l'aire de la bande LO normalisée par l'aire de la bande T_{2g} et la largeur de la bande T_{2g} (Figure 3-19).

Notons que les maximums de l'aire de la bande LO et de la largeur de la bande T_{2g} semblent être décalés en profondeur par rapport à la simulation SRIM des déplacements par atome (en dpa) induits par une irradiation avec des ions I de 900 keV. La préparation des sections transverses pourrait être à l'origine de ce décalage. En effet, la résine utilisée pour l'enrobage sous vide pénètre dans les 400 premiers nanomètres de l'échantillon. Cette dernière fluoresçant fortement sous excitation laser, des pics supplémentaires sont générés sur le spectre Raman de l'échantillon analysé entre 500 et 700 cm^{-1} ce qui rend difficile une détermination précise de la position de la surface. De plus, l'ajustement des pics U_1 , LO et U_3 étant plus complexe, l'incertitude augmente sur la mesure de l'aire normalisée de la bande LO sur les 500 premiers nanomètres.

L'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV entraîne, dans la zone d'implantation située entre 0 et 0,5 μm (c'est-à-dire dans la zone du premier micron, compte tenu des incertitudes sur le repérage de la surface, comme discutée ci-dessus), une forte augmentation de l'aire normalisée de la bande LO et de la largeur de la bande T_{2g} . Ces paramètres diminuent ensuite jusqu'à revenir à des valeurs similaires à celles obtenues sur un échantillon non irradié (vers 4 μm).

L'irradiation simultanée avec les deux faisceaux I & Fe induit une évolution de la bande T_{2g} entre 0 et 0,5 μm similaire à celle enregistrée sur l'échantillon irradié avec les ions I seuls. En revanche, dans cette zone, l'aire normalisée de la bande LO diminue très fortement par rapport à celle mesurée sur l'échantillon irradié en simple faisceau. Cette observation met en évidence une modification de la quantité de défauts ponctuels induit par l'irradiation avec des ions I de 900 keV sur le passage des ions Fe de 27 MeV.

Une deuxième zone, comprise entre 2,5 et 6,5 μm de profondeur, est observée sur les échantillons correspondant à l'irradiation simultanée I & Fe : elle résulte de la production de défauts d'irradiation dus à la perte d'énergie nucléaire des ions Fe de 27 MeV, dont les valeurs du parcours projeté et de son écart-type sont de $4,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$. Un très fort élargissement de la bande T_{2g} et une augmentation de l'aire de la bande LO sont observés dans la zone d'implantation du Fe, en bon accord avec les calculs SRIM.

Notons que la moyenne des mesures réalisées sur le premier 1 μm correspond à la valeur des analyses de surface. Cette observation valide la profondeur sondée par le faisceau laser ($\sim 1 \mu\text{m}$).

3.4. Conclusions

Les microstructures finales obtenues en MET diffèrent entre le mode séquentiel (I + Fe) et simultané (I & Fe). Lors d'une irradiation séquentielle, seul un grossissement des

boucles de dislocation est observé par rapport à l'irradiation simple faisceau, alors que pour l'échantillon irradié simultanément avec les deux faisceaux I & Fe, des lignes de dislocation sont aussi mises en évidence. Lors de l'irradiation simultanée, une relaxation des contraintes ainsi qu'une diminution de la déformation sont observées par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante. De plus, lors de l'irradiation simultanée, une diminution de la quantité de défauts ponctuels est observée en spectroscopie Raman.

L'ensemble de ces résultats met en évidence un effet de couplage compétitif entre l'endommagement nucléaire généré par les ions I de 900 keV et les excitations électroniques induites par les ions Fe de 27 MeV lors des irradiations en double faisceau. Cet effet semble être accentué dans le cas d'une irradiation simultanée par rapport à l'irradiation séquentielle correspondante. Nous allons maintenant, à l'aide du modèle de la pointe thermique essayer de proposer des mécanismes pouvant conduire à cet effet compétitif observé.

4. Discussion

Afin d'aider à la compréhension des phénomènes mis en évidence dans ce chapitre, le code de calcul iTS (inelastic Thermal Spike) a été appliqué pour estimer l'augmentation de la température locale sur le passage des ions Fe 27 MeV qui perdent majoritairement leur énergie dans UO₂ par interactions électroniques. Ce modèle, proposé initialement par Lifchitz *et al.*, puis développé par Marcel Toulemonde, considère que le sous-réseau électronique et le sous-réseau atomique du solide sont couplés. L'énergie cinétique de l'ion incident est dans un premier temps transférée aux électrons du matériau, puis une thermalisation se produit par interaction électron – électron. Ces derniers transmettent ensuite leur énergie aux atomes du réseau par un couplage électron – phonon. L'énergie est alors rapidement dissipée par diffusion radiale ce qui entraîne une trempe thermique. Si l'énergie déposée dépasse l'énergie de fusion du matériau, il est alors supposé qu'une trace se forme le long de la trajectoire de l'ion incident. Au sein de cette trace, la structure du matériau est fortement endommagée (dans de nombreux solides, cette dernière est amorphe). L'augmentation de la température dans les deux sous-réseaux est gouvernée par les équations d'évolution données au Chapitre 1 paragraphe 2.2.2.1, qui décrivent l'augmentation de l'énergie thermique sur un cylindre de rayon r en fonction du temps t [46]. Contrairement à ce qui est généralement utilisé pour les matériaux amorphisables, l'énergie de vaporisation (i.e. 2,68 eV.at⁻¹ [94]), en remplacement de l'énergie de fusion, a été prise ici comme le critère de formation des traces dans UO₂ qui est un matériau connu pour ne pas s'amorphiser sous irradiation [42]. Ce modèle permet d'estimer le dépôt d'énergie en fonction du pouvoir d'arrêt électronique à partir de 5 keV.nm⁻¹.

La Figure 3-20 présente les énergies déposées sur différents rayons du cylindre formé autour du passage d'un ion Fe à une énergie de 27 MeV dans UO₂ à partir de la température ambiante. Un pouvoir d'arrêt électronique de 10,8 keV.nm⁻¹ a été utilisé pour le calcul (valeur moyenne sur le micromètre sondé par les différentes techniques de caractérisation).

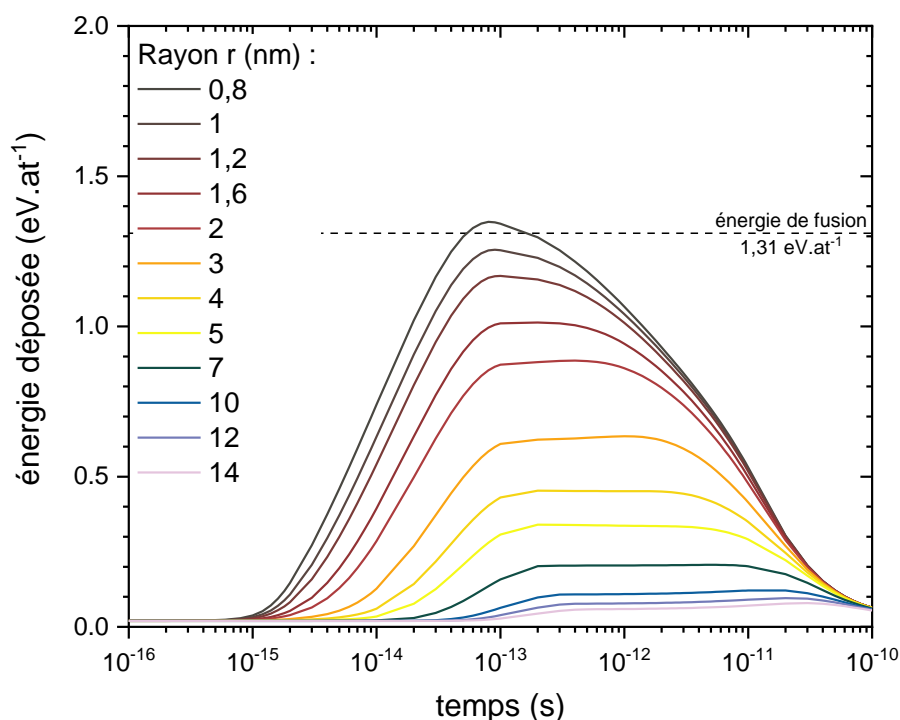


Figure 3-20 : Énergie déposée à une distance donnée de la trajectoire des ions Fe de 27 MeV en fonction de la durée après le passage du projectile ; le calcul est effectué dans le cadre du modèle ITS à température ambiante.

Le graphique obtenu montre que, dans un rayon inférieur à 0,8 nm autour de la trajectoire du projectile, l'énergie déposée dépasse $1,31 \text{ eV}\cdot\text{at}^{-1}$ ce qui correspond à l'énergie nécessaire à la fusion de l' UO_2 (température supérieure à $2\,850 \text{ }^\circ\text{C}$). Le dépôt d'énergie maximal est effectué en 10^{-13} s et diminue rapidement jusqu'à 10^{-10} s . Cette valeur est donc du même ordre de grandeur que le temps de vibration atomique (de l'ordre de 10^{-13} seconde). Le dépôt d'énergie sur le passage des ions Fe de 27 MeV pourrait donc induire des mouvements atomiques dans un rayon de 0,8 nm. Cependant, l'énergie déposée ne dépasse jamais le critère de vaporisation : aucune trace n'est donc formée sur le passage des ions Fe de 27 MeV. Seul un endommagement limité du solide peut donc être créé sur le passage des ions fer (en début de parcours) du fait de la fusion/trempe réalisée à proximité de la trajectoire des ions dans la matrice UO_2 . Ce point corrobore les résultats obtenus en spectroscopie Raman qui mettent en évidence une quantité limitée de défauts ponctuels sous l'effet du ralentissement des ions Fe seuls. Par ailleurs, une faible quantité de défauts étendus est observée en MET et les résultats DRX indiquent un niveau de contrainte légèrement différent de celui de l'échantillon vierge.

Lors d'une irradiation en double faisceau, la température du sous réseau atomique augmente donc et les défauts ponctuels générés par les ions I de 900 keV peuvent alors devenir suffisamment mobiles pour se recombinaison, former des amas ou enrichir les amas existants [67, 72]. En effet, la spectroscopie Raman montre que la quantité de

défauts ponctuels est plus faible dans le cas de l'irradiation I & Fe que dans le cas de l'irradiation simple faisceau I de 900 keV. L'augmentation de la température sur le passage des ions Fe de 27 MeV pourrait induire une mobilité accrue des défauts ponctuels. Il est donc raisonnable de proposer que, sous l'effet des excitations électroniques, les interstitiels se recombinaient avec les lacunes et/ou migrent vers les boucles de dislocation, par lesquelles ils sont absorbés. Ils ne contribuent alors plus au signal sondé en spectroscopie Raman (d'où la diminution de la quantité de défauts ponctuels) et participent davantage au grossissement des boucles de dislocation. Ces dernières, plus grandes, interagissent alors par recouvrement géométrique pour une fluence plus faible que dans le cas de l'irradiation avec des ions I seuls. La formation des lignes de dislocation couplée à la baisse de la densité des boucles et de défauts ponctuels libres conduit également à une moindre contrainte mesurée en DRX par rapport à celle mesurée lors de l'irradiation avec les ions I de 900 keV.

Pour des irradiations avec des ions Au de 4 MeV ou des ions Kr de 1 MeV, la transformation des boucles en lignes de dislocation survient à une fluence plus faible dans le cas de l'irradiation à une température de l'ordre de 500 °C par rapport aux irradiations réalisées à température ambiante ou à -180 °C [76, 148]. Nous pouvons donc penser que la formation précoce des lignes de dislocation, lors de l'irradiation en double faisceau comparativement au simple faisceau, se produit sous l'effet de la diffusion accrue des défauts ponctuels causée par les excitations électroniques qui induisent localement des températures élevées.

Toutefois, le seul apport d'énergie qui induit un échauffement local n'explique pas la différence de microstructure entre l'irradiation simultanée (I & Fe) et l'irradiation séquentielle (I + Fe). En effet, des lignes de dislocation sont mises en évidence pour l'irradiation I & Fe, alors que l'irradiation séquentielle n'engendre qu'un grossissement des boucles de dislocation (1^{er} stade avant leur interaction et leur transformation en lignes).

Onofri *et al.* [58] ont montré que la densité de boucles de dislocation obtenue après une irradiation d'un échantillon UO₂ aux ions Kr de 4 MeV à 25 °C ($(4,5 \pm 1,1) \times 10^{15}$ boucles.cm⁻³) est supérieure à celle générée par la même irradiation réalisée à 600 °C ($(3,5 \pm 0,9) \times 10^{15}$ boucles.cm⁻³). En effet, l'irradiation à 600 °C favorise la formation de lignes de dislocation, réduisant la densité de boucles de dislocation. Une densité similaire de boucles de dislocation est observée après une irradiation avec des ions Kr de 4 MeV à 25 °C et un recuit à 600 °C pendant 12h ($(3,0 \pm 0,7) \times 10^{15}$ boucles.cm⁻³). En revanche, la densité de lignes de dislocation a diminué (passant de $(10 \pm 2) \times 10^9$ boucles.cm⁻³ à $(4,0 \pm 0,6) \times 10^9$ cm⁻²). Une différence de mobilité des défauts entre une irradiation réalisée en température et un recuit à cette même température a donc été mise en évidence. De plus, un recuit moindre des défauts dans le cas de l'irradiation séquentielle par rapport à une irradiation simultanée a également été constaté dans

deux semi-conducteurs amorphisables (SiC, Si) [111, 112]. Les auteurs suggèrent que les nombreuses régions amorphes créées par la contribution nucléaire dans le cas de l'irradiation séquentielle rendent difficile la recristallisation du matériau sous l'effet des excitations électroniques. Le niveau de pré-endommagement lors du passage de l'ion favorisant les excitations électroniques (S_e) semble être une donnée capitale dans l'efficacité de recombinaison des défauts.

Dans notre étude, cette différence (séquentiel / simultané) pourrait donc être expliquée par l'échauffement local induit par le S_e et par la taille des défauts rencontrés par les ions Fe de 27 MeV. D'une part, dans le cas de l'irradiation séquentielle, les ions Fe interagissent avec une microstructure déjà fortement modifiée par l'irradiation avec des ions I de 900 keV (nombreuses boucles de dislocation d'une taille moyenne de l'ordre de 2 nm et d'une taille maximale de 10 nm et nombreux défauts ponctuels) et ne forment pas beaucoup de nouveaux défauts ponctuels. D'autre part, comme la probabilité de recouvrement spatial et temporel des deux faisceaux est presque nulle, l'irradiation simultanée peut être décrite comme une succession d'irradiations séquentielles. Les défauts nucléaires, générés par les ions I de 900 keV, interagissent progressivement avec les excitations électroniques des ions Fe de 27 MeV. Nous pouvons donc supposer que, dans le cas de l'irradiation simultanée, les ions Fe interagissent majoritairement avec de petits agrégats de défauts ponctuels et non pas avec des défauts étendus déjà formés. Ainsi, l'interaction des excitations électroniques avec les défauts dépend de la taille de ces derniers. Par ailleurs, nous pouvons supposer que l'augmentation locale de la température induit par le S_e varie avec le taux d'excitation électronique. Par conséquent, l'effet des ions favorisant le S_e sur la microstructure peut être différent.

Des études complémentaires, avec comme variable le taux d'excitation électronique (S_e), sont donc nécessaires pour une meilleure compréhension du phénomène et des mécanismes associés qui se produisent sous irradiation double faisceau.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux évolutions microstructurales de l' UO_2 sous irradiation double faisceau (séquentielle ou simultanée). L'idée était de se placer dans les conditions les plus favorables, d'après les données de la littérature, pour déterminer si les pertes d'énergie électronique entraînent une augmentation ou un recuit de l'endommagement engendré par les interactions nucléaires dans UO_2 . Dans cet objectif, plusieurs campagnes d'irradiation ont été réalisées dans des conditions expérimentales sélectionnées pour favoriser soit l'endommagement nucléaire, soit l'endommagement électronique, soit les deux à la fois. Les échantillons ainsi irradiés ont été caractérisés en MET, DRX et spectroscopie Raman. Ces trois techniques de caractérisation ont mis en évidence une évolution très nette lors de l'irradiation simultanée.

En accord avec les précédents travaux, des boucles de dislocation ont été observées après une irradiation avec des ions I de 900 keV, favorisant le dommage balistique. En revanche, l'irradiation simple faisceau avec des ions Fe de 27 MeV a peu d'effet sur la microstructure de l' UO_2 dans la région proche de la surface, c'est-à-dire celle favorisant les pertes d'énergie électronique. Le couplage de ces deux faisceaux conduit à une évolution significative de la microstructure, avec notamment la formation de lignes de dislocation et la diminution de la quantité de défauts ponctuels. Ces caractérisations MET et Raman ont été corrélées à des caractérisations DRX qui ont montré un état de contrainte/déformation de la couche irradiée intermédiaire lors de l'irradiation simultanée. La déformation associée au dépôt d'énergie nucléaire lors de l'irradiation I 900 keV semble être limitée/diminuée par le passage des ions Fe de 27 MeV lors de l'irradiation simultanée. L'augmentation de la température sur la trajectoire des ions Fe de 27 MeV, estimée par calculs de l'énergie déposée selon le modèle iTS, semble donc jouer un rôle capital dans la réorganisation microstructurale des défauts lors de l'irradiation simultanée.

Les études dans d'autres matériaux de la littérature ont montré que ce phénomène dépend toutefois des conditions d'irradiation, telles que la valeur des pertes d'énergie électronique, la température d'irradiation, le ratio de flux entre les deux faisceaux ou encore le niveau de pré-endommagement initial. Le chapitre suivant a pour but de décrire l'influence du taux d'excitation électronique sur l'évolution microstructurale.

CHAPITRE 4 : ROLE DE L'EXCITATION ELECTRONIQUE SUR L'EFFET COUPLE LORS D'IRRADIATIONS SIMULTANEEES

Ce chapitre étudie l'influence de la variation du taux d'excitation électronique au cours des irradiations simultanées. Pour cela, des irradiations en simple et double faisceau ont été réalisées avec différents ions (Si 8,3 MeV et Ar 14 MeV) correspondant à différentes gammes de S_e . Les microstructures finales observées par MET, les déformations caractérisées par DRX et l'évolution du désordre local sondé par spectroscopie Raman ont ensuite été comparés. Les résultats sont enfin discutés en s'appuyant sur le modèle de la pointe thermique (ITS).

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence la réorganisation microstructurale engendrée par les pertes d'énergie électronique lors d'une irradiation simultanée avec deux faisceaux (ions I de 900 keV et ions Fe de 27 MeV). Le choix de ces conditions d'irradiation optimales pour observer l'effet couplé a été guidé par la littérature sur des expériences menées dans d'autres matériaux [112] sur la plateforme JANNUS-Saclay (énergies, rapport de flux). L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus concernant l'évolution microstructurale du dioxyde d'uranium en fonction de la variation du taux d'excitation électronique au cours d'irradiations simultanées. Ces modifications de pouvoir d'arrêt électronique ont pour but de déterminer l'influence de ce taux sur l'évolution des défauts engendrés par des pertes d'énergie nucléaire. Dans ce but, nous avons irradié en double faisceau des échantillons d' UO_2 avec des ions induisant des pertes d'énergie nucléaire, tout en faisant varier les pertes d'énergie électronique de l'ion de plus « grande » énergie (Ar 14 MeV ou Si 8,3 MeV). Deux campagnes d'irradiations simultanées ont été réalisées en utilisant, d'une part, des ions I de 900 keV avec des ions Ar de 14 MeV et, d'autre part, des ions Xe de 2 MeV avec des ions Si de 8,3 MeV. Les ions I de 900 keV et Xe de 2 MeV induisent des pertes d'énergie nucléaire similaires comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

La Figure 4-1 présente l'évolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour toutes nos conditions d'irradiations.

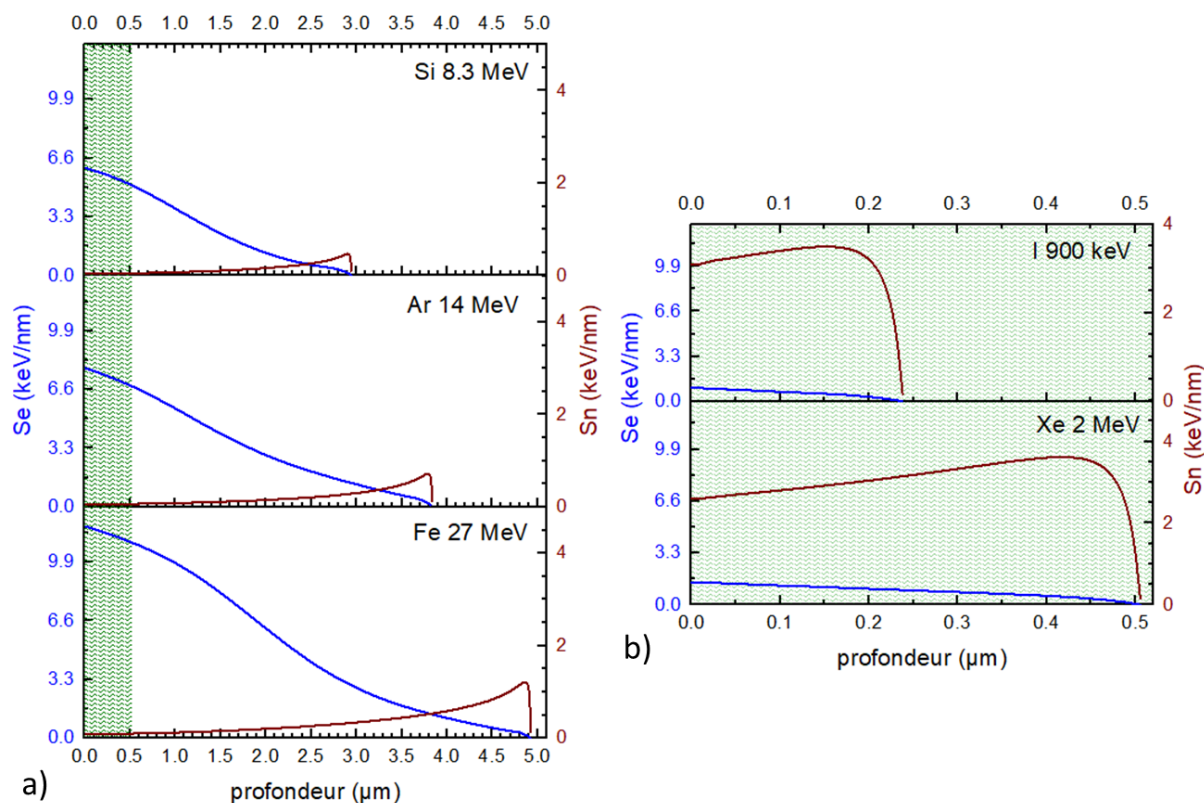


Figure 4-1 : Évolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de la profondeur pour (a) les faisceaux favorisant l'endommagement électronique d'ions Si de 8,3 MeV, Ar de 14 MeV et Fe de 27 MeV et (b) les faisceaux favorisant l'endommagement nucléaire (I de 900 keV et Xe de 2 MeV). La zone hachurée en vert représente la zone d'intérêt (ZI) de cette étude. Elle correspond à la zone d'arrêt des ions I de 900 keV et Xe de 2 MeV. Lors des irradiations simultanées, la zone d'intérêt est donc irradiée à la fois par les ions (a) et (b).

La zone hachurée en vert représente la zone d'arrêt des ions de basse énergie (I ou Xe). Ainsi, seul le dépôt d'énergie électronique est favorisé par les ions Fe, Ar ou Si dans la zone endommagée par le passage des ions I ou Xe et sondée par les différentes techniques de caractérisation (Figure 4-1).

Pour comparer les irradiations entre elles, les échantillons ont été irradiés aux mêmes fluences finales : 4×10^{14} ions.cm⁻² pour les ions I et Xe (correspondant à un nombre de déplacements par atomes équivalent pour les deux irradiations : ~ 3 dpa) et 8×10^{14} ions.cm⁻² pour les ions Si, Ar et Fe (Tableau 4-1). Les expériences ont été réalisées à température ambiante en conservant un ratio de flux égal à 2 entre les ions favorisant les excitations électroniques et ceux favorisant l'endommagement nucléaire. Notons qu'en raison de problèmes techniques inhérents à la plateforme d'irradiation, une fluence pour les ions iode et xénon plus faible que la valeur nominale attendue a été obtenue lors des irradiations en double faisceau. Les échantillons ont été irradiés en simple faisceau à une fluence de 7×10^{14} ions.cm⁻².

Tableau 4-1 : Fluences et déplacements par atome (dpa) calculés avec le code SRIM pour les deux faisceaux d'ions utilisés lors d'irradiations simultanées (les énergies seuil de déplacement des atomes de O et de U prises pour le calcul sont respectivement 20 et 40 eV). Les pouvoirs d'arrêt moyens intégrés sur le premier micromètre (nucléaire pour les ions I et Xe et électronique pour les ions Si, Ar et Fe) sont donnés à titre indicatif. Les valeurs d'endommagement nucléaire, exprimées en dpa, sont les valeurs maximales prises sur 1 μm .

Irradiation simultanée	$(dE/dx)_{\text{nucl}}$ (keV.nm ⁻¹)	fluence ion de basse énergie (ions.cm ⁻²)	dpa ion de basse énergie	$(dE/dx)_{\text{elec}}$ (keV.nm ⁻¹)	fluence ion de grande énergie (ions.cm ⁻²)	dpa ion de grande énergie
Xe & Si	1,8	4×10^{14}	2,7	4,9	8×10^{14}	0,1
I & Ar	2,0	4×10^{14}	3,0	6,8	8×10^{14}	0,15
I & Fe	2,0	4×10^{14}	3,0	10,8	8×10^{14}	0,2

Dans la suite du document, nous présenterons en détail les résultats obtenus avec ces deux nouvelles conditions d'irradiation, puis nous comparerons l'ensemble des irradiations simultanées (Xe&Si, I&Ar et I&Fe) à l'aide du modèle de la pointe thermique (iTTS).

2. Modifications du taux d'excitations électroniques lors des irradiations simultanées

Cette partie présente tout d'abord l'évolution des défauts étendus (dislocations et bulles/cavités) observés au MET lors des irradiations simultanées, puis détaille l'état de déformation des échantillons correspondant. Enfin, les évolutions de quantité des défauts ponctuels, caractérisées en spectroscopie Raman, sont décrites. Deux valeurs de taux d'excitation électronique sont étudiées lors des irradiations en double faisceau : Si 8,3 MeV (S_e le plus faible $\approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) et Ar 14 MeV (S_e intermédiaire $\approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$).

2.1. Evolution des défauts étendus

2.1.1. *Boucles et lignes de dislocation*

La Figure 4-2 présente les micrographies MET des échantillons irradiés avec des ions favorisant les pertes d'énergie nucléaire, I et Xe seuls (a, d), et de ceux irradiés de façon simultanée avec les deux types de projectiles (favorisant soit les pertes d'énergie nucléaire soit les pertes d'énergie électronique) (b, c, e, f).

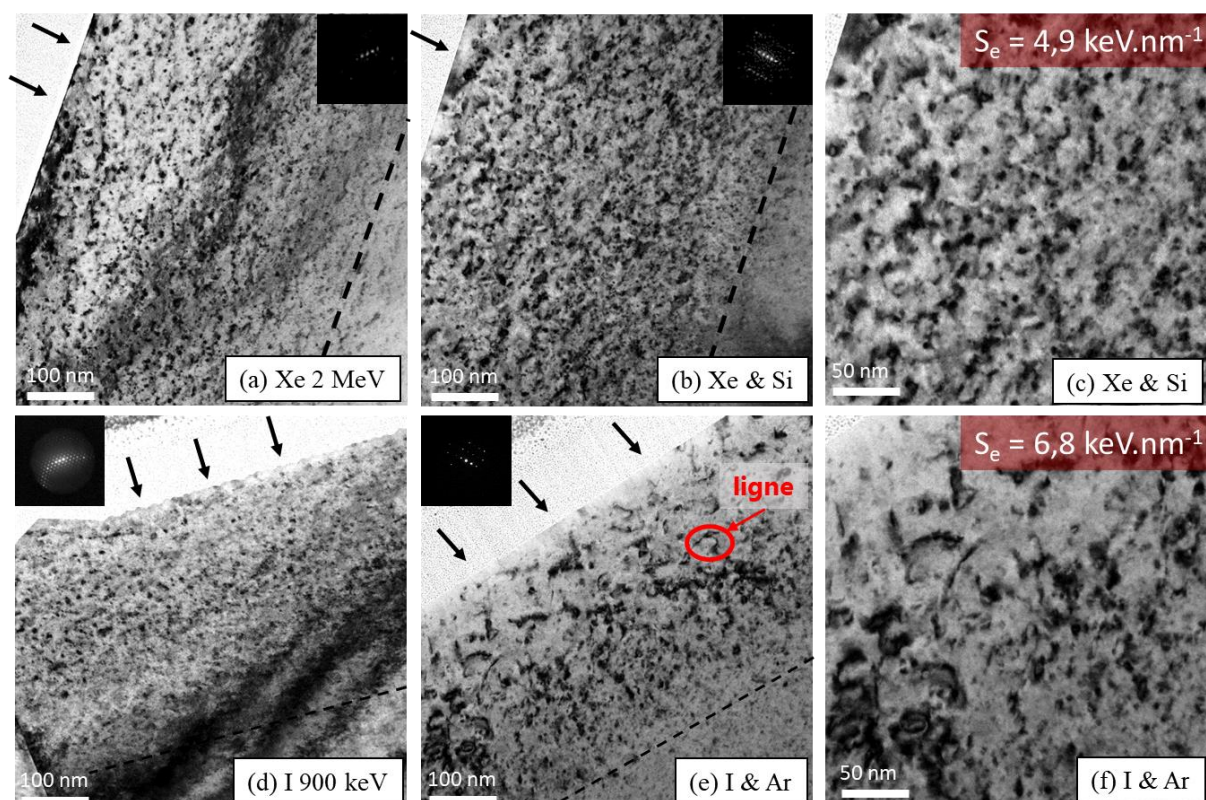


Figure 4-2 : Micrographies MET en champ clair d'échantillons d' UO_2 irradiés (a) avec des ions Xe 2 MeV seuls, (b,c) de façon simultanée Xe & Si ($S_e \approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$), (d) avec des ions I 900 keV seuls et (e,f) de façon simultanée I & Ar ($S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$). Les vecteurs de diffraction sont dirigés selon la direction $\langle 220 \rangle$. Les flèches représentent la surface d'implantation. Le trait pointillé noir indique la fin de la zone d'implantation de l'ion de basse énergie (respectivement Xe 2 MeV et I 900 keV pour (a) et (d)).

La fin de la zone d'intérêt (voir Figure 4-1 pour les détails de la ZI) est matérialisée sur les micrographies MET par un trait en pointillé noir. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent (Chapitre 3), l'irradiation avec des ions I de 900 keV seuls conduit à des boucles de dislocation d'une taille de l'ordre de $\sim 4 \text{ nm}$ mesurée cette fois-ci avec un vecteur de diffraction selon la direction $\langle 220 \rangle$ (Figure 4-2(d)). L'irradiation avec des ions Xe de 2 MeV génère également uniquement des boucles de dislocation (Figure 4-2(a)). D'après les micrographies (Figure 4-2(a et d)), les microstructures obtenues après irradiation avec des ions I de 900 keV et avec des ions Xe de 2 MeV sont comparables.

Les boucles obtenues dans le cas de l'irradiation simultanée Xe&Si (S_e le plus faible $\approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) apparaissent plus nombreuses qu'après l'irradiation avec des ions Xe seul (Figure 4-2(a-c)). En revanche, quelques lignes de dislocation sont observées dans le cas de l'irradiation I&Ar (S_e intermédiaire $\approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$), ainsi que des boucles plus grandes que lors de l'irradiation avec des ions I seuls.

Le Tableau 4-2 présente la densité et la taille moyenne des boucles de dislocation et la densité de lignes pour les différentes conditions d'irradiation avec un vecteur de diffraction selon la direction $\langle 220 \rangle$.

Tableau 4-2 : Densité et taille moyenne des boucles de dislocation induites par une irradiation de basse énergie et par une irradiation simultanée. Le vecteur de diffraction est selon la direction $\langle 220 \rangle$.

Irradiation	Echantillon	Densité de boucles (boucles.cm ⁻³) g selon $\langle 220 \rangle$ $\times 10^{16}$	Diamètre moyen des boucles (nm)	Densité de lignes (cm ⁻²) g selon $\langle 220 \rangle$ $\times 10^9$
Non irradié (préparation FIB)		$11,0 \pm 2,2$	$2,5 \pm 0,2$	-
Simple faisceau	I 900 keV	$12,5 \pm 2,6$	$3,8 \pm 0,3$	-
	Xe 2 MeV	$11,0 \pm 2,6$	$3,7 \pm 0,3$	-
Simultanée	I & Ar	$8,8 \pm 2,2$	$3,2 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,6$
	Xe & Si	$26,6 \pm 5,4$	$2,5 \pm 0,3$	-

La préparation FIB induit une densité de boucles de dislocation de $(11,0 \pm 2,2) \times 10^{16}$ boucles.cm⁻³ et d'une taille moyenne de $2,5 \pm 0,2$ nm pour un vecteur de diffraction selon $\langle 220 \rangle$.

A la fluence de 7×10^{14} ions.cm⁻², les densités de boucles de dislocation créées par les irradiations avec des ions I et Xe sont identiques aux incertitudes de mesure près. Les tailles moyennes des boucles de dislocation créées par ces irradiations sont également proches ($3,8 \pm 0,3$ nm). Ces premières observations mettent en exergue le fait que ces deux irradiations engendrent une formation similaire de boucles de dislocation, ce qui était prévisible car les nombres de déplacements par atomes engendrés par ces deux faisceaux (~ 3 dpa) sont proches. Rappelons que la fluence employée au cours de ces deux irradiations est jusqu'à 2 fois supérieure (7×10^{14} ions.cm⁻²) à celle mise en œuvre dans le cas des irradiations simultanées (4×10^{14} ions.cm⁻²). Nous pouvons supposer qu'à plus faible fluence (i.e. 4×10^{14} ions.cm⁻² celle de l'irradiation simultanée), les boucles de dislocation sont présentes à des densités plus faibles qu'à une fluence de 7×10^{14} ions.cm⁻², ou que les boucles observées à 4×10^{14} I.cm⁻² sont moins grandes

qu'à 7×10^{14} ions.cm⁻², mais que les deux conditions d'irradiation (Xe et I) restent comparables.

Les boucles de dislocation observées sur les échantillons irradiés avec des ions I de 900 keV ou Xe de 2 MeV présentent des densités similaires à celle du FIB, mais possèdent des tailles moyennes plus importantes. Elles ne sont donc pas uniquement consécutives à la préparation FIB des échantillons et reflètent un réel effet de l'irradiation sur la microstructure. Notons que pour des irradiations conduites directement sur des lames minces préparées par polissage mécanique et attaque chimique, des boucles de taille moyenne semblable sont également observées (*cf* Chapitre 5). De plus, la fin de la zone d'implantation de ces ions est bien visible au MET (indiquée par le trait pointillé noir sur la Figure 4-2) mettant en évidence une différence entre les défauts générés par la préparation FIB et les défauts formés suite à l'irradiation.

Lors de l'irradiation simultanée Xe&Si, la densité des boucles de dislocation augmente d'un facteur 2 par rapport à l'irradiation Xe 2 MeV seul (sachant que, comme expliqué précédemment, la densité de boucles observées dans l'échantillon irradié avec les ions Xe seuls est sans doute plus petite encore). La taille moyenne des boucles de dislocation est plutôt diminuée (de 3,7 nm pour l'irradiation avec des ions Xe seuls à 2,5 nm pour l'irradiation simultanée Xe&Si). La mesure de la seule taille moyenne des boucles de dislocation est trop limitative à cause de la préparation FIB et justifie l'analyse fine des histogrammes en taille dans le cas de l'irradiation Xe 2 MeV et dans le cas de l'irradiation simultanée Xe&Si (Figure 4-3).

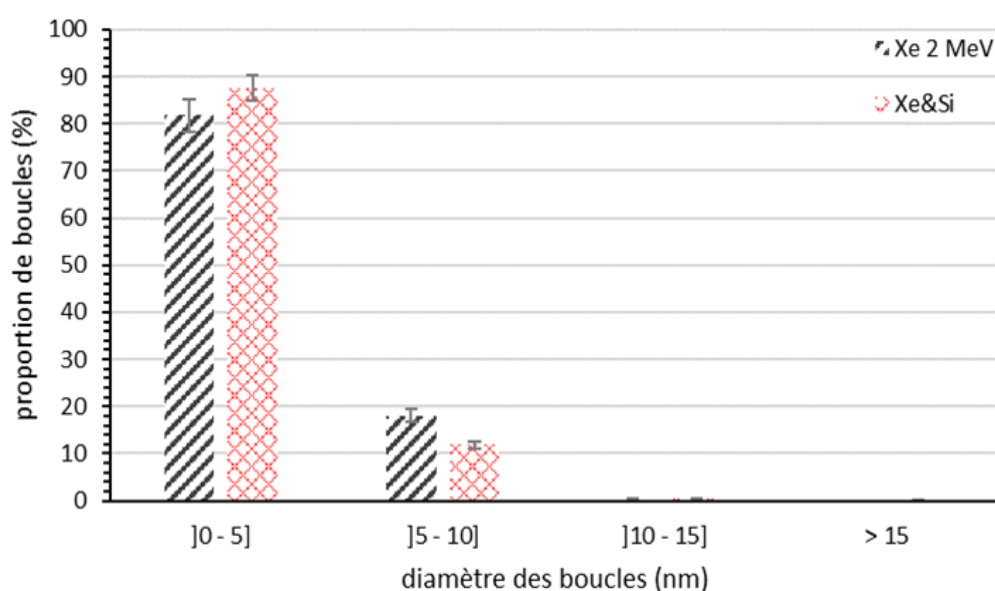


Figure 4-3 : Distribution en taille des boucles de dislocation induites dans UO₂ dans le cas de l'irradiation avec des ions Xe de 2 MeV et avec les ions Xe&Si simultanément.

Dans le cas de l'irradiation Xe&Si, la proportion des boucles de taille inférieure à 5 nm est légèrement supérieure à celle de l'irradiation avec les seuls ions Xe alors que la proportion des boucles de taille comprise entre 5 et 10 nm diminue.

En revanche, lors de l'irradiation simultanée I&Ar, la densité de boucles de dislocation diminue d'un facteur 1,4 alors que la taille moyenne de ces dernières diminue légèrement (environ - 0,6 nm) par rapport à l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV (Tableau 4-2). Des lignes de dislocation, à une densité de $(2,6 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, sont également observées.

La densité des boucles de dislocation est plus faible que celle engendrée par la préparation FIB, qui est une valeur estimée. En effet, la densité de boucles induites par la préparation FIB peut dépendre de l'orientation des grains, de la durée de nettoyage lors de la dernière étape de préparation, ou encore de l'interaction du faisceau d'ion Ga avec les défauts initiaux dus à nos implantations (*cf* partie 2.1 du Chapitre 3).

La Figure 4-4 présente la distribution en taille des boucles observées dans le cas de l'irradiation en double faisceau simultanément I&Ar et de l'irradiation simple faisceau correspondante (avec des ions I de 900 keV).

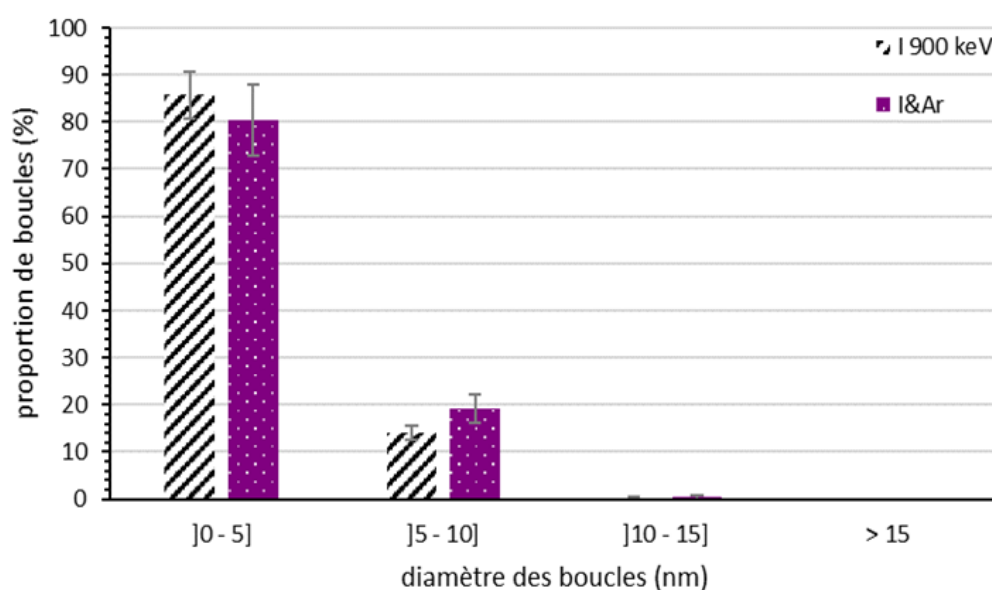


Figure 4-4 : Distribution en taille des boucles de dislocation induites dans UO_2 dans le cas de l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV et de l'irradiation simultanée I&Ar.

Bien que la proportion de petites boucles (entre 0 et 5 nm) soit toujours élevée (peut-être due en partie aux défauts de la préparation FIB), ~ 19 % des boucles observées dans cet échantillon ont une taille comprise entre 5 et 10 nm contre ~ 14 % dans le cas de l'irradiation simple faisceau. L'augmentation de la proportion de boucles pour les tailles comprises entre 5 et 10 nm semblent mettre en évidence un léger grossissement de ces dernières.

En conclusion, l'irradiation simultanée Xe&Si (S_e le plus faible $\approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) induit de plus nombreuses boucles de dislocation que lors de l'irradiation simple faisceau correspondante. En revanche, l'irradiation I&Ar (S_e intermédiaire $\approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) induit quelques lignes de dislocation, absentes lors de l'irradiation simple faisceau correspondante, ainsi que des boucles de dislocation plus grandes. Pour rappel (*cf* Chapitre 3), l'irradiation simultanée I&Fe (S_e le plus élevé $\approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) engendre également des lignes de dislocation, à une densité plus importante que dans le cas de l'irradiation I&Ar, et un grossissement des boucles. Ainsi, pour un niveau d'endommagement donné, l'effet des irradiations simultanées sur la microstructure diffère nettement selon la valeur du taux d'excitation électronique S_e .

2.1.2. *Bulles/cavités*

En parallèle des boucles de dislocation, nous avons observé les bulles/cavités induites par nos irradiations. La Figure 4-5 présente les micrographies MET en condition de sur-focalisation dans différentes conditions d'irradiation.

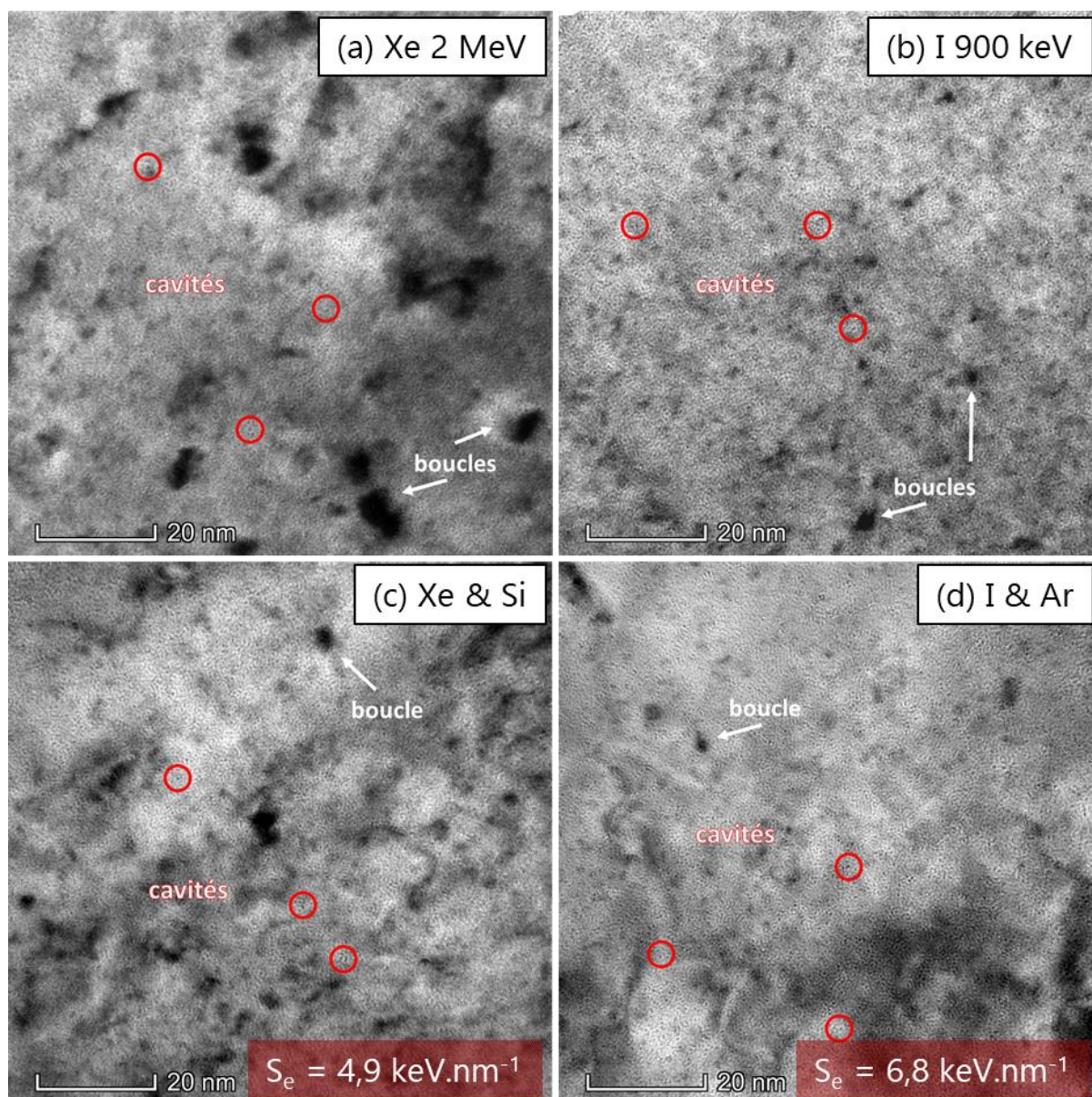


Figure 4-5 : Micrographies MET en condition de sur-focalisation d'échantillons d' UO_2 ($\Delta f = + 100$ nm) illustrant les cavités (entourées en rouge) et les boucles de dislocation (indiquées par des flèches blanches) induites par une irradiation à 25 °C (a) avec des ions Xe 2 MeV, (b) avec des ions I 900 keV, (c) avec des ions Xe&Si simultanément et (d) avec des ions I&Ar simultanément.

Le Tableau 4-3 présente les densités et les diamètres moyens des bulles/cavités mesurées dans le cas des irradiations simple faisceau avec des ions I de 900 keV et Xe de 2 MeV et dans le cas des irradiations simultanées I&Ar et Xe&Si.

Tableau 4-3 : Densité et diamètre moyen des bulles induites par une irradiation de basse énergie (I 900 keV ou Xe 2 MeV) et par une irradiation simultanée (I&Ar ou Xe&Si).

Irradiation	Echantillon	Densité de bulles/cavités (m^{-3}) $\times 10^{24}$	Diamètre moyen (nm)
Non irradié (préparation FIB)		$1,3 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,1$
Simple faisceau	I 900 keV	$2,4 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,1$
	Xe 2 MeV	$2,6 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,1$
Simultanée	I & Ar	$2,8 \pm 0,7$	$0,3 \pm 0,1$
	Xe & Si	$4,7 \pm 1,2$	$0,3 \pm 0,1$

Dans l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV, nous observons des cavités avec une densité de $(2,4 \pm 0,6) \times 10^{24}$ cavités. m^{-3} et d'une taille moyenne de $0,4 \pm 0,1$ nm. Dans le cas de l'irradiation avec des ions de Xe 2 MeV, aucune différence significative en termes de taille ou de densité des cavités n'a été observée par rapport à l'irradiation avec des ions I de 900 keV. La densité de bulles/cavités mesurée dans le cas de l'irradiation simultanée I&Ar est similaire à celle obtenue dans le cas de l'irradiation simple faisceau I de 900 keV. Le diamètre moyen de ces bulles/cavités n'a pas été modifié par cette irradiation, aux incertitudes de mesure près. Dans le cas de l'irradiation simultanée Xe&Si, une faible augmentation de la densité de bulles/cavités a été observée par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante (Xe 2 MeV). Le diamètre moyen n'a pas été modifié. Cependant, la préparation FIB génère la formation de cavités à une concentration de 10^{24} cavités. m^{-3} d'un diamètre moyen de 0,4 nm [35]. Ainsi, dans nos conditions d'irradiation, nous sommes limités par la présence des artefacts FIB. Il paraît alors compliqué de se prononcer sur l'évolution des objets de densité inférieure à $10^{24} m^{-3}$ et de taille moyenne plus faible que 0,4 nm [35]. En revanche, nous pouvons souligner qu'aucune bulle de taille supérieure au nanomètre n'a été observée.

2.2. Déformation élastique induite par l'irradiation

Des analyses DRX ont été menées sur nos échantillons afin de déterminer la déformation élastique induite par les irradiations simultanées.

La zone sondée en géométrie Bragg Brentano (géométrie symétrique) lors des analyses DRX des échantillons irradiés simultanément en double faisceau inclut (a) la zone d'implantation de l'ion basse énergie (I de 900 keV ou Xe de 2 MeV respectivement à $R_p \pm \Delta R_p = 165 \pm 95$ nm et 350 ± 170 nm) et (b) les pertes d'énergie électronique des ions les favorisant (Ar 14 MeV et Si 8,3 MeV s'implantant respectivement à $R_p \pm \Delta R_p = 3,2 \pm 0,5$ et $2,4 \pm 0,4$ μm). Dans cette configuration d'analyse, lors des irradiations simultanées, la partie non implantée de l'échantillon ne sera donc pas sondée (cf Figure 3-5 du Chapitre 3).

Les diffractogrammes ont été acquis en incidence rasante et en géométrie Bragg-Brentano. Un agrandissement sur les raies de diffraction {331} et {420}, issu des diffractogrammes obtenus en géométrie symétrique, est présenté à la Figure 4-6.

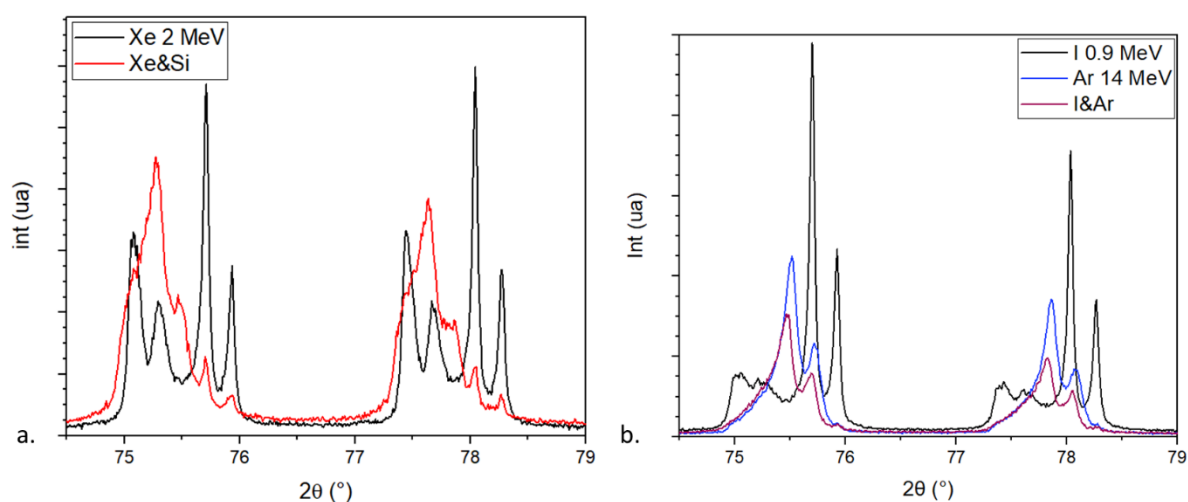


Figure 4-6 : Agrandissement du diffractogramme autour des raies de diffraction {331} et {420} obtenues en géométrie symétrique sur l'échantillon irradié (a) avec des ions Xe 2 MeV et irradié simultanément avec des ions Xe&Si et (b) avec des ions I 900 keV et simultanément avec des ions I & Ar.

Comme expliqué au paragraphe 3.2 du Chapitre 3, pour analyser les diffractogrammes enregistrés sur les échantillons irradiés simultanément avec des ions Xe & Si et I & Ar (Figure 4-6), une meilleure résolution ainsi qu'un monochromateur seraient nécessaires. Cependant, des observations qualitatives peuvent tout de même être faites.

Le diffractogramme lié à l'irradiation simultanée Xe&Si présente, a priori, trois doublets mal définis (Figure 4-6(b)). Aux grands angles de diffraction, une faible contribution de la partie non irradiée de l'échantillon semble être détectée alors qu'aux faibles angles

de diffraction, une contribution de la partie irradiée simultanément avec des ions Xe et des ions Si est détectée. De plus, les pertes d'énergie électronique des ions Si semblent induire un doublet supplémentaire compris entre les pics correspondant à la contribution de la zone d'intérêt (zone implantée en Xe) et les pics de l'échantillon non irradié. Ces différentes contributions ne sont pas assez prononcées pour produire un décalage angulaire significatif, ce qui, combiné à l'absence du diffractogramme de l'échantillon irradié en simple faisceau avec des ions Si 8,3 MeV, empêche d'identifier clairement la position angulaire de leurs doublets respectifs. Aucun traitement de ces diffractogrammes, en termes de déformation ou de contrainte, correspondant à l'irradiation Xe&Si ne sera donc présenté dans la suite de ce paragraphe.

En revanche, dans le cas de l'irradiation simultanée I&Ar (Figure 4-6(b)), même si un unique doublet est observé (comme pour l'irradiation simultanée I&Fe au Chapitre 3), l'analyse quantitative reste également compliquée, du moins s'agissant de la mise en œuvre complète de la méthode des $\sin^2\psi$. En effet, par rapport au doublet relatif à l'irradiation avec les seuls ions Ar, il est légèrement plus décalé vers les faibles angles. De plus, le doublet est asymétrique et apparaît plus large aux faibles valeurs angulaires qu'aux grandes. L'asymétrie du doublet est liée à l'effet des ions I de 900 keV. Cependant, cet effet doit être radicalement différent de ce qui a été créé pendant l'irradiation avec les seuls ions I de 900 keV. Ce résultat montre que les déformations engendrées par l'irradiation avec des ions I de 900 keV ont été modifiées lors du dépôt concomitant d'énergie électronique lors de l'irradiation simultanée I & Ar.

Les déformations maximales sont présentées dans le Tableau 3-6.

Tableau 4-4 : Déformation maximale mesurée pour les trois conditions d'irradiation (I, Ar et I&Ar).

	I 900 keV	Ar 14 MeV	I&Ar
$\varepsilon_{\max}^{\text{hkl}}$ (%)	~0,6	~0,3	~0,6

La déformation maximale mesurée pour l'échantillon irradié avec des ions I & Ar atteint une valeur d'environ 0,6 % proche de celle observée dans le cas de l'irradiation simple faisceau I 900 keV. En outre, même si l'étude des diffractogrammes montre une différence significative dans la forme des doublets observés, le décalage angulaire correspondant à la partie irradiée simultanément avec des ions I et des ions Ar n'est pas assez résolu pour obtenir une valeur de déformation significativement différente.

2.3. Evolution des défauts ponctuels

Les cartographies réalisées à partir des sections transverses d'échantillons irradiés avec les ions favorisant les pertes d'énergie nucléaire (I 900 keV et Xe 2 MeV) et de façon simultanée (I&Ar et Xe&Si) ont été également acquises en spectroscopie Raman (Figure 3-19). Les spectres Raman ont été collectés en fonction de la profondeur avec un pas de 0,2 μm . Seule l'aire normalisée de la bande LO est modifiée après l'irradiation simultanée avec les deux faisceaux par rapport à la simple irradiation avec des ions I. La largeur de la bande T_{2g} n'est pas représentée ici car elle ne présente pas de variation significative. Comme expliqué dans le Chapitre 3, les premiers points de la cartographie ne sont pas significatifs à cause de pics liés à la présence de la résine d'enrobage. La mesure en surface (0 μm) n'est donc pas présentée par la suite.

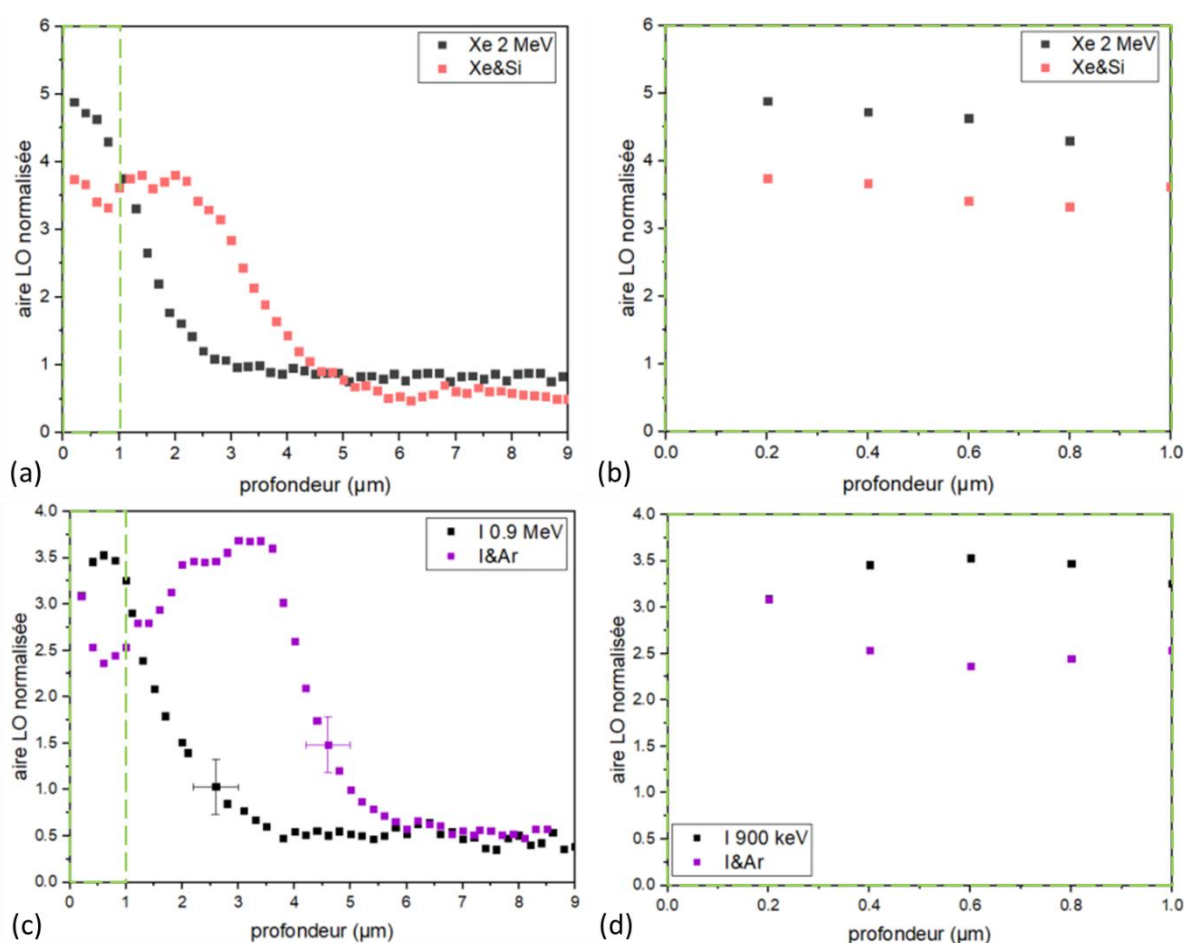


Figure 4-7 : Aire normalisée de la bande LO déduite des spectres Raman en fonction de la profondeur mesurées sur des échantillons irradiés avec des ions (a) Xe de 2 MeV et (c) I de 900 keV et irradiés en simultanée ((a) Xe&Si et (c) I&Ar). Par souci de clarté, un agrandissement de la région comprise entre la surface et 1 μm est présenté en (b) et (d). La ligne pointillée verticale représente le premier micromètre sous la surface de l'échantillon.

Tout d'abord, l'irradiation simple faisceau avec des ions Xe de 2 MeV ou I de 900 keV entraîne une augmentation de l'aire normalisée de la bande LO dans le premier

micromètre sous la surface puis cette dernière diminue progressivement pour revenir à un état similaire à l'état non irradié. La valeur maximale de déplacements par atomes sur le premier μm est du même ordre de grandeur pour les deux irradiations simple faisceau avec des ions I de 900 keV ou des ions Xe de 2 MeV (~ 3 dpa à une fluence de 4×10^{14} ions. cm^{-2}). Contrairement à ce qui pourrait être attendu, à savoir une valeur de l'aire normalisée de la bande LO identique voire légèrement plus faible (valeur en dpa légèrement inférieure) dans le cas de l'irradiation Xe 2 MeV, la bande LO est beaucoup plus intense dans l'échantillon d' UO_2 irradié avec des ions Xe de 2 MeV que dans le cas de celui irradié avec des ions I de 900 keV. Il est intéressant de remarquer l'effet distinct des deux ions « basse énergie » sur l'aire de la bande LO alors qu'aucune différence majeure n'est observée sur la densité des défauts étendus mesurée au MET en tenant compte des défauts induits par la préparation FIB.

L'irradiation simultanée Xe&Si (S_e le plus faible $\approx 4,9$ keV. nm^{-1}) induit une diminution maximale de la bande LO de l'ordre de (23 ± 4) % dans la zone d'intérêt par rapport à l'irradiation simple faisceau avec des ions Xe de 2 MeV. L'irradiation simultanée I&Ar (S_e intermédiaire $\approx 6,8$ keV. nm^{-1}) induit une diminution maximale de la bande LO dans la zone d'implantation des ions I de 900 keV de l'ordre de (36 ± 4) %.

Ces observations mettent en évidence que l'apport d'énergie électronique est suffisant pour engendrer une modification des défauts ponctuels lors de l'irradiation simultanée. La diminution plus importante de la bande LO lors de l'irradiation simultanée avec des ions Ar, vis-à-vis de celle conduite avec des ions Si, alors que les conditions de bombardement des ions de basse énergie sont essentiellement identiques (flux, température, dpa), démontre que l'effet est d'autant plus exacerbé pour ce niveau d'endommagement que le S_e déposé lors de l'irradiation simultanée est important (de 4,9 à 6,8 keV. nm^{-1}).

3. Effet du taux d'excitation électronique sur l'évolution microstructurale de l' UO_2 en condition d'irradiation simultanée

Après avoir présenté les conditions d'irradiation simultanée (Xe&Si, I&Ar et I&Fe), nous allons les comparer en fonction du taux d'excitations électroniques. La Figure 4-8 illustre les pouvoirs d'arrêt électronique (S_e) moyen sur le premier 1 μm et les valeurs de déplacement par atomes maximales sur 1 μm pour les différents ions utilisés dans cette étude.

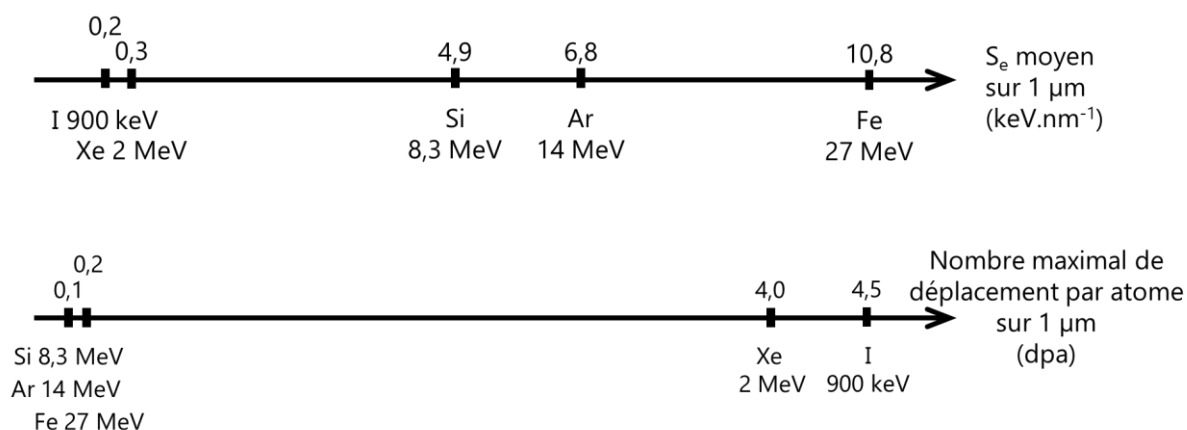


Figure 4-8 : Évolution du pouvoir d'arrêt électronique moyen sur le premier 1 μm et du nombre maximal de déplacement par atome sur 1 μm en fonction des conditions d'irradiation.

Soulignons que les ions favorisant les interactions électroniques engendrent peu de déplacements atomiques par rapport à ceux des ions I ou Xe.

3.1. Comparaison des irradiations

3.1.1. Evolution des défauts étendus

L'évolution des densités relatives des boucles de dislocation a été illustrée en fonction du S_e pour les différentes irradiations simultanées par rapport aux irradiations simple faisceau avec des ions I ou Xe correspondantes (Figure 4-9).

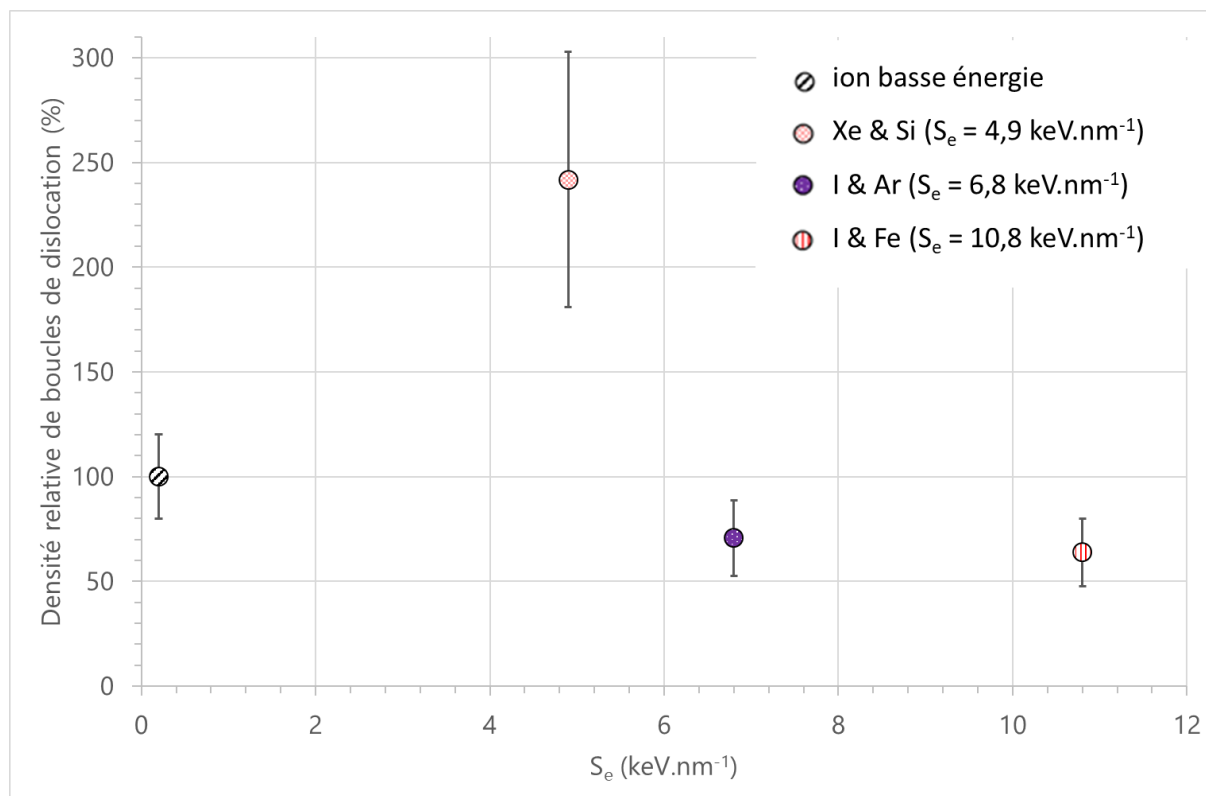


Figure 4-9 : Densité relative des boucles de dislocation induites lors des irradiations simultanées par rapport aux irradiations simple faisceau correspondantes.

Toutes les densités de boucles obtenues pour les échantillons irradiés en double faisceau simultané ont été comparées à celles obtenues lors de l'irradiation simple faisceau correspondante (densité relative = $\frac{\text{densité obtenue lors de l'irradiation simultanée}}{\text{densité de l'irradiation simple faisceau correspondante}}$).

Lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible (Xe&Si - 4,9 keV.nm⁻¹), la densité de boucles de dislocation est doublée par rapport à l'irradiation Xe seul. En augmentant le pouvoir d'arrêt électronique lors des irradiations simultanées (I&Ar et I&Fe avec un $S_e \approx 6,8$ et 10,8 keV.nm⁻¹, respectivement), l'effet s'inverse et la densité des boucles de dislocation décroît de façon significative, au profit de la formation des lignes de dislocation (observées sur les différentes micrographies MET, cf Figure 4-9). Pour ces deux irradiations (entre 6,8 et 10,8 keV.nm⁻¹), les boucles de dislocation caractérisées possèdent des densités presque identiques. Des variations plus fines de densité ne peuvent pas être mises en évidence à cause de la présence des défauts induits par la préparation FIB. Ainsi pour ce niveau d'endommagement (~ 3 dpa), il semblerait que les boucles aient déjà commencé à former des lignes, alors que, pour l'irradiation avec le S_e le plus faible (même niveau d'endommagement ~ 3 dpa), cette étape n'est pas encore atteinte. De plus, dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé, la densité de lignes est de presque un ordre de grandeur supérieure ($(14,1 \pm 2,9) \times 10^9$ cm⁻²) à celle de l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire ($(2,6 \pm 0,6) \times 10^9$ cm⁻²) indiquant que le processus de transformation boucles-lignes est encore plus avancé

dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé que lors de l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire.

La Figure 4-10 présente l'évolution relative de la répartition en taille des boucles pour différentes classes. L'évolution des proportions de boucles dans les différentes classes en taille, en fonction du type d'irradiation simultanée, est donnée en relatif par rapport à la proportion de boucles induites par l'irradiation simple faisceau correspondante.

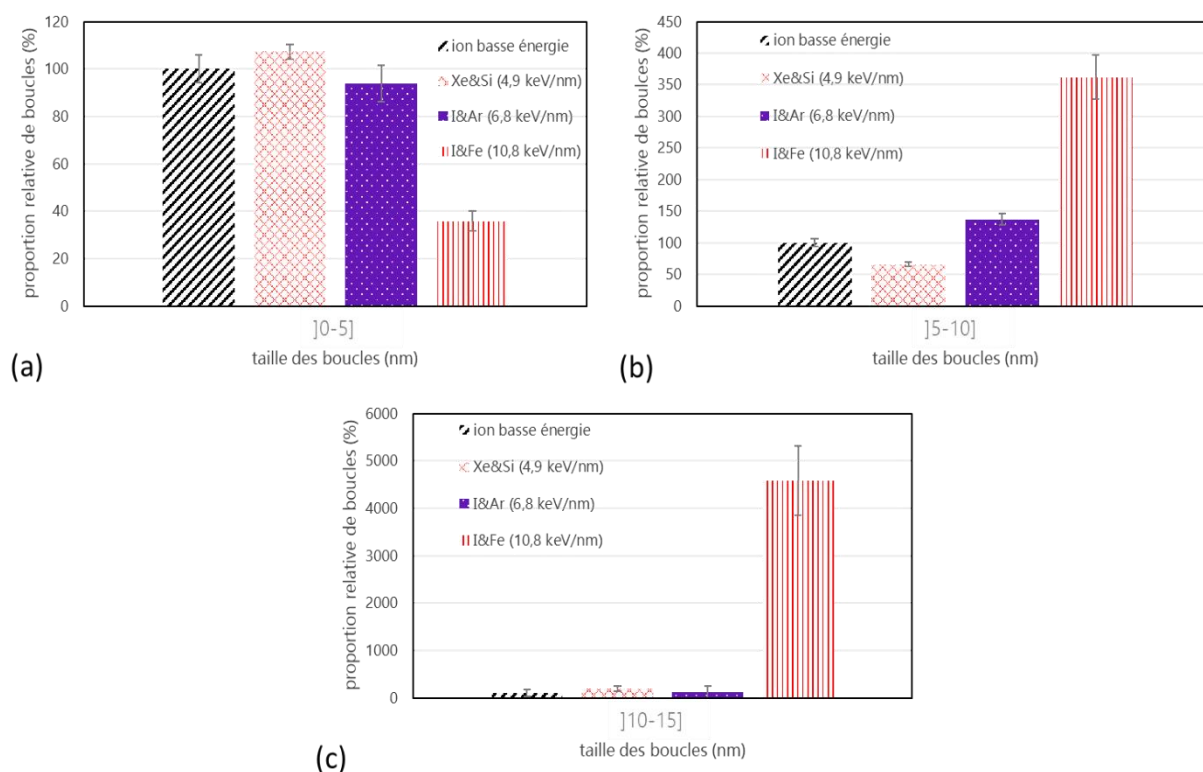


Figure 4-10 : Evolution relative des proportions des boucles observées pour les irradiations basse énergie (I 900 keV et Xe 2 MeV) et pour les différentes irradiations simultanées (Xe&Si, I&Ar et I&Fe), pour des tailles (a) inférieures à 5 nm, (b) comprises entre 5 et 10 nm et (c) comprises entre 10 et 15 nm. Les incertitudes prennent en compte la difficulté de mesure de taille liée à la préparation FIB.

Au cours de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible, la population de boucles de taille inférieure à 5 nm a tendance à augmenter (+ 7 %) par rapport à l'irradiation Xe seul (Figure 4-10 (a)). En revanche, la population des boucles inférieure à 5 nm varie peu pour l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire tandis qu'une spectaculaire décroissance de plus de 60 % est mesurée lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé.

Pour des boucles de taille comprise entre 5 et 10 nm, l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible diminue leur proportion (- 36 %), tandis que celle-ci augmente dans le cas des irradiations simultanée avec le S_e intermédiaire (+ 37 %) et avec le S_e le plus élevé (+ 260 %), par référence aux irradiations favorisant l'endommagement nucléaire (Xe et I).

Peu de boucles de taille supérieure à 10 nm sont observées lors des irradiations simultanées avec les S_e le plus faible et intermédiaire. Au contraire, cette proportion de boucles augmente de façon spectaculaire pour l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé (14 % des boucles mesurées dans ce cas ont des tailles supérieures à 10 nm, alors qu'elles sont très peu représentées (0,2 %) dans le cas de l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV).

En conclusion, à niveau d'endommagement nucléaire équivalent (autour de 3 dpa), le taux d'excitation électronique le plus élevé (Fe 27 MeV – $S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) induit le grossissement de boucles le plus important observé dans cette étude. Les boucles ont en effet déjà commencé à interagir entre elles et ont formé des lignes à une densité conséquente. Dans le cas du S_e intermédiaire (Ar 14 MeV – $S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$), les boucles commencent seulement à grossir et à former des lignes (faible densité observée). En revanche, le S_e le plus faible (Si 8,3 MeV – $S_e \approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) entraîne seulement la formation accrue de boucles de petites tailles sans grossissement ou présence de lignes. Ces observations montrent que l'augmentation du taux d'excitation électronique S_e lors des irradiations simultanées génère une formation et un grossissement accrus des boucles de dislocation par rapport aux irradiations simple faisceau correspondantes (I ou Xe).

3.1.2. *Déformation de la couche irradiée par les deux faisceaux d'ions*

La Figure 4-11 présente l'évolution relative de la déformation, mesurée en DRX, en fonction du S_e lors de l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV et lors des irradiations simultanées I&Ar ($S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) et I&Fe ($S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$). Le rapport de flux entre les deux irradiations simultanées étant sensiblement équivalents, les différences observées sont uniquement des différences dues à la modification du S_e (pour un endommagement nucléaire équivalent).

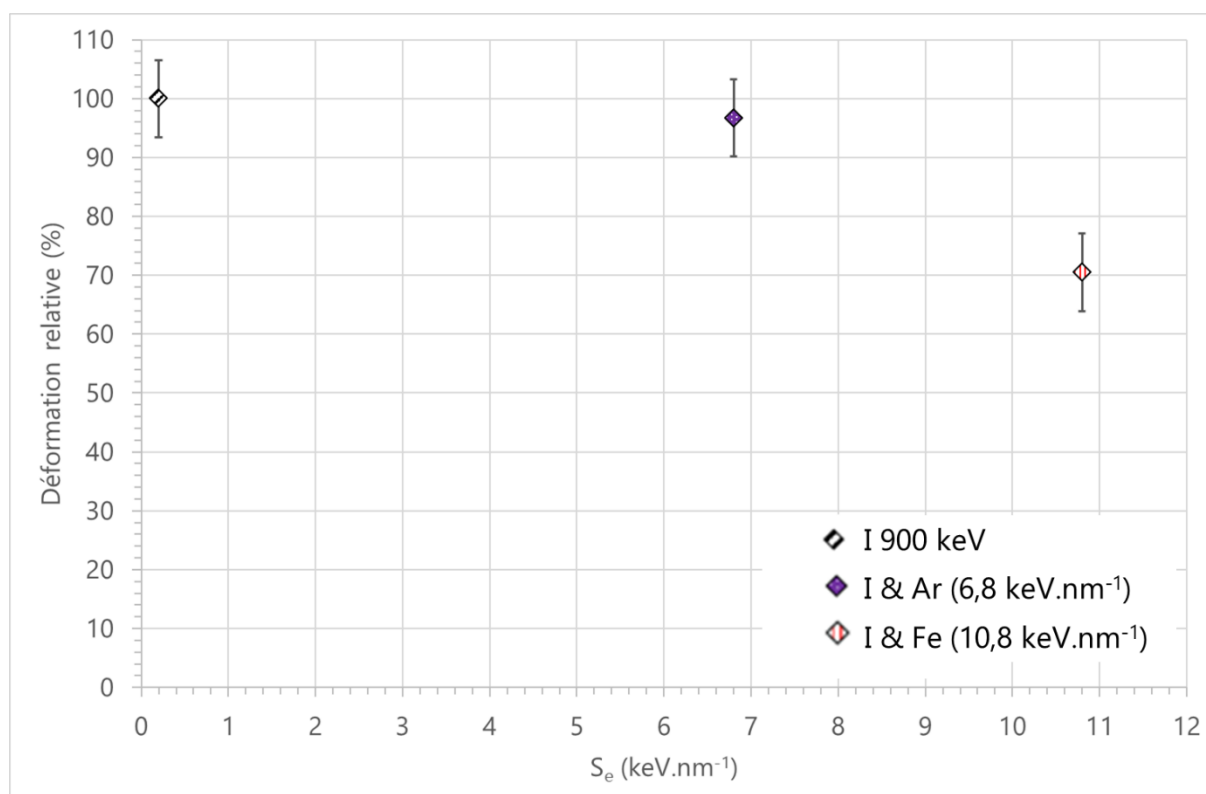


Figure 4-11 : Evolution de la déformation maximum mesurée dans la couche irradiée en fonction du taux d'excitation électronique de l'ion Ar ou Fe.

La déformation de la couche irradiée diminue peu ($\sim -3\%$) dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire et plus fortement ($\sim -29\%$) lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé par rapport à l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV. Par conséquent, la déformation finale de l'échantillon semble d'autant plus faible que le S_e est élevé.

Quelle que soit l'irradiation simultanée considérée (I&Ar ou I&Fe), les raies de diffraction sont toujours plus larges aux faibles angles par rapport à celles d'un échantillon irradié avec des ions I de 900 keV (Figure 4-6). Les lignes de dislocation, observées au MET (Figure 4-2), peuvent être à l'origine de cet élargissement car elles induisent, d'une part, des distorsions locales du réseau (déformations hétérogènes) et, d'autre part, une relaxation des contraintes générées par les boucles qui sont moins nombreuses [74]. Cependant, aucune évolution significative de la déformation n'a pu être mise en évidence dans le cas des irradiations simultanées avec le S_e intermédiaire ($\sim 0,6\%$ identique à l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV) et avec le S_e le plus faible (non quantifiable) (Figure 4-11). Les mesures DRX en laboratoire ne sont pas suffisantes pour conclure sur l'effet des différentes valeurs de taux d'excitation électronique (S_e).

3.1.3. Evolution des défauts ponctuels

La Figure 4-12 présente l'évolution de l'aire normalisée de la bande LO en fonction de l'énergie déposée par interactions électroniques sur le passage des ions lors des irradiations simultanées, comparativement aux irradiations simple faisceau de basse énergie correspondantes (I ou Xe).

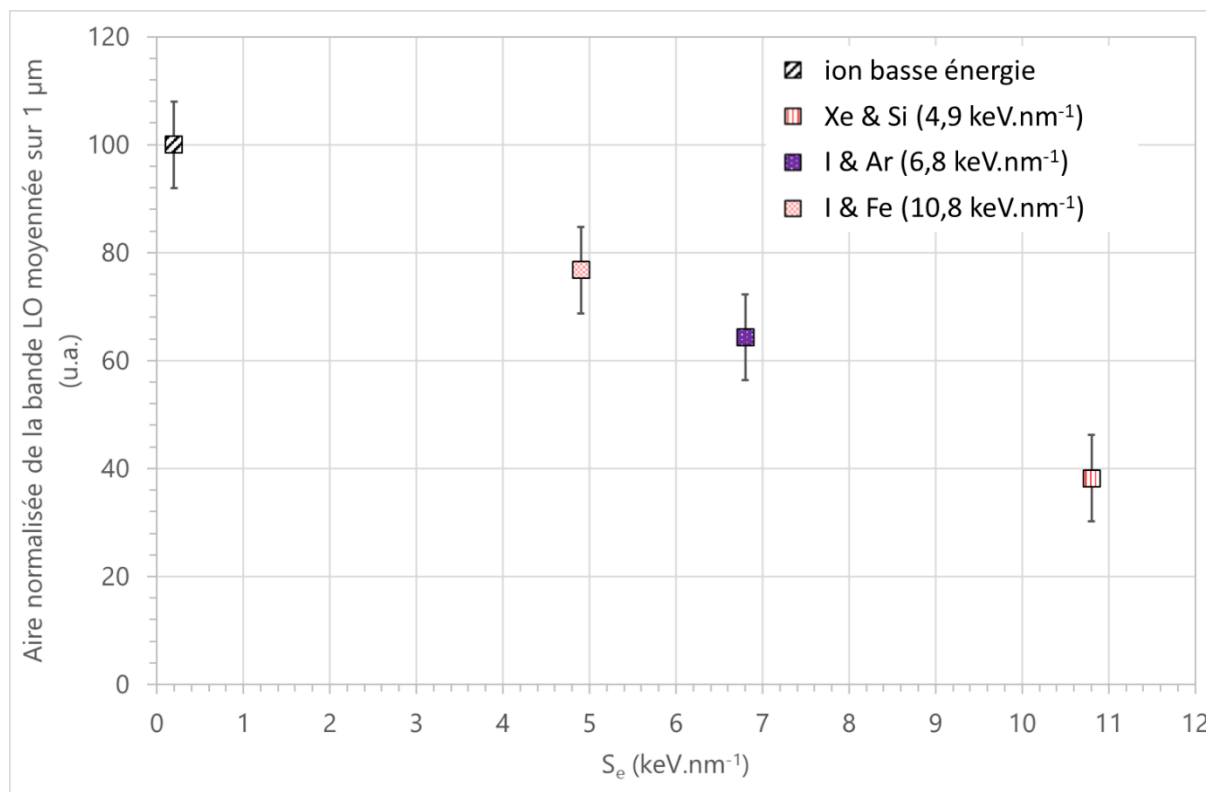


Figure 4-12 : Evolution de l'aire normalisée de la bande LO en fonction du taux d'excitation électronique. L'évolution de l'aire est mesurée par rapport à l'irradiation avec des ions de basse énergie correspondante (I ou Xe).

Une diminution de l'aire normalisée de la bande LO de 23 %, 36 % et 62 % est observée dans le cas des irradiations avec le S_e le plus faible, intermédiaire et le plus élevé, respectivement. L'évolution de l'aire normalisée de la bande LO semble donc être proportionnelle à la valeur des S_e de l'ion employé (Si, Ar ou Fe). Cette tendance sera vérifiée par d'autres mesures à des taux d'excitation électronique différents.

3.2. Discussion

Afin de synthétiser l'ensemble de nos résultats, les évolutions des défauts étendus observés en MET, de la déformation mesurée en DRX et de l'aire normalisée de la bande LO (associée à la quantité de défauts ponctuels) sondés en spectroscopie Raman en fonction du taux d'excitation électronique S_e sont résumés sur la Figure 4-13. Dans le cas des irradiations simultanées, le pouvoir d'arrêt électronique S_e mentionné est

celui de l'ion le plus énergétique car le S_e de l'ion basse énergie (I 900 keV et Xe 2 MeV) peut toujours être négligé (voir Figure 4-1).

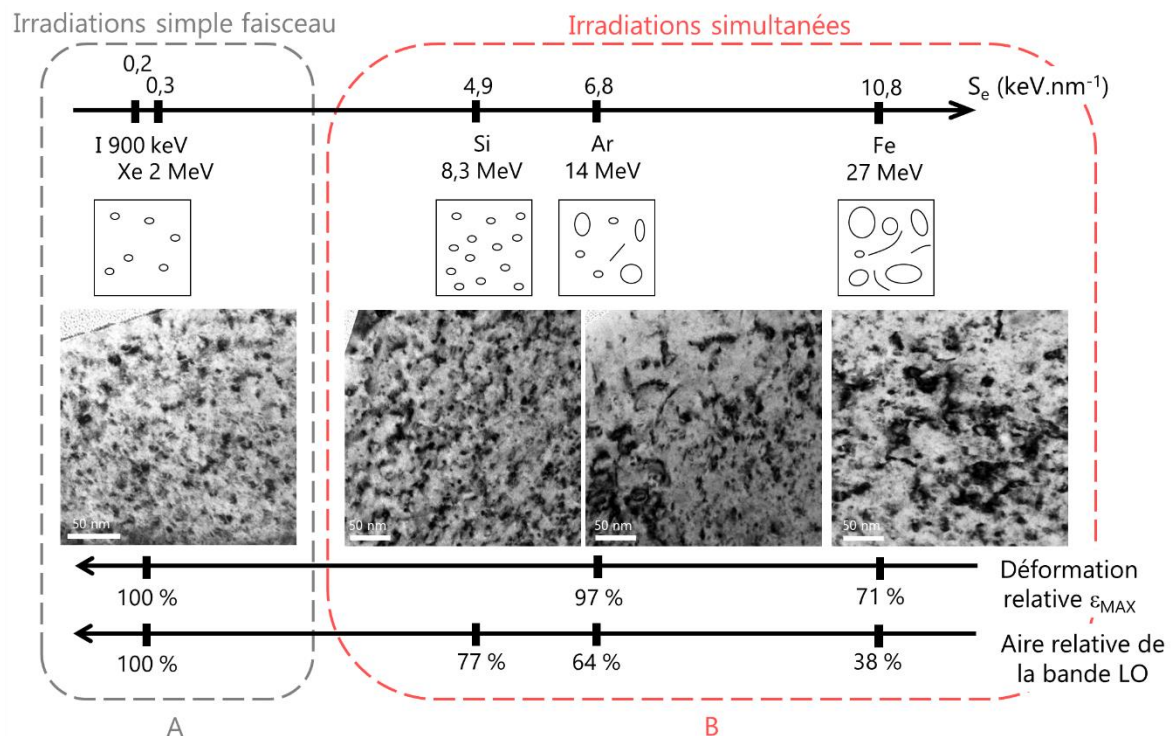


Figure 4-13 : Evolution de la morphologie des défauts étendus observés en MET, de la déformation de la couche irradiée mesurée en DRX et de l'aire normalisée de la bande LO (associée aux défauts ponctuels) sondée en spectroscopie Raman, dans le cas (A) des irradiations simple faisceau basse énergie (I 900 keV et Xe 2 MeV) et (B) des irradiations simultanées (Xe&Si, I&Ar et I&Fe). Les irradiations simultanées (B) sont classées en fonction de la valeur S_e de l'ion de plus haute énergie. L'endommagement nucléaire induit par les faisceaux Si de 8,3 MeV, Ar de 14 MeV ou Fe de 27 MeV est négligeable face à celui induit par les faisceaux de basse énergie (I de 900 keV et Xe de 2 MeV).

Les observations MET ont été réalisées sur un échantillon irradié en simple faisceau avec des ions favorisant l'endommagement nucléaire à une fluence de 7×10^{14} ions.cm⁻², tandis qu'elles ont été réalisées sur un échantillon irradié en double faisceau simultané à une fluence de 4×10^{14} ions.cm⁻². A une fluence de 7×10^{14} ions.cm⁻², les densités de boucles de dislocation sont similaires pour les irradiations simple faisceau (ions I de 900 keV et ions Xe de 2 MeV). Pour les irradiations simultanées avec les S_e intermédiaire et le plus élevé (4×10^{14} I.cm⁻²), les densités de boucles sont plus faibles que pour l'irradiation simple faisceau (7×10^{14} I.cm⁻²). Cependant, comme nous avons pu le montrer dans le Chapitre 1 à partir des données de la littérature, l'évolution de la microstructure engendrée par les ions favorisant l'endommagement nucléaire devrait être moins avancée à une fluence de 4×10^{14} ions.cm⁻² qu'à 7×10^{14} ions.cm⁻². Ainsi, lors de l'irradiation simple faisceau, à la fluence de 4×10^{14} ions.cm⁻², soit moins de boucles seraient observées qu'à 7×10^{14} ions.cm⁻² soit les boucles observées seraient moins grandes. L'évolution de la densité de boucles de dislocation sous l'effet des excitations

électroniques lors des irradiations simultanées ne peut donc pas être commentée. Cependant, des lignes de dislocation sont observées lors des irradiations simultanées, montrant une évolution de la microstructure sous l'effet du S_e . Par ailleurs, la densité de lignes est plus élevée dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé (I&Fe, $S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) que dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire (I&Ar, $S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$). Lors de ces irradiations simultanées, les boucles de dislocation ont en effet déjà commencé à grossir et à interagir entre elles pour former des lignes de dislocation par recouvrement géométrique des grandes boucles ; c'est pourquoi leur densité a commencé à diminuer. En revanche, la densité des boucles lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible (Xe&Si, $S_e \approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) est plus élevée que pour l'irradiation simple faisceau. De plus, le grossissement des boucles n'a pas encore débuté. A ce même niveau d'endommagement, la transformation boucles-lignes n'est pas encore initiée pour l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible, alors qu'elle a déjà commencé dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire et qu'elle est presque achevée dans le cas de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé. Par conséquent, la transformation des boucles en lignes se produit dans une gamme de S_e comprise entre 4,9 et 6,8 keV.nm^{-1} à ce niveau d'endommagement nucléaire. De plus, lors de l'irradiation simultanée avec le S_e intermédiaire, la proportion de boucles de diamètre compris entre 5 et 10 nm est plus élevée que celle obtenue lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible et inférieure à celle de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus élevé. A ces fluences, la taille des boucles augmente donc avec l'augmentation du S_e .

Pour rappel, comme illustré à la Figure 4-14, de façon générale, des petites boucles apparaissent de façon continue avec l'augmentation de la fluence et augmentent en nombre jusqu'à la saturation de la densité. A partir de cette saturation, un grossissement est mis en évidence par disparition des plus petites boucles de dislocation au profit des plus grandes. Les boucles interagissent ensuite par recouvrement géométrique pour former des lignes de dislocation [58].

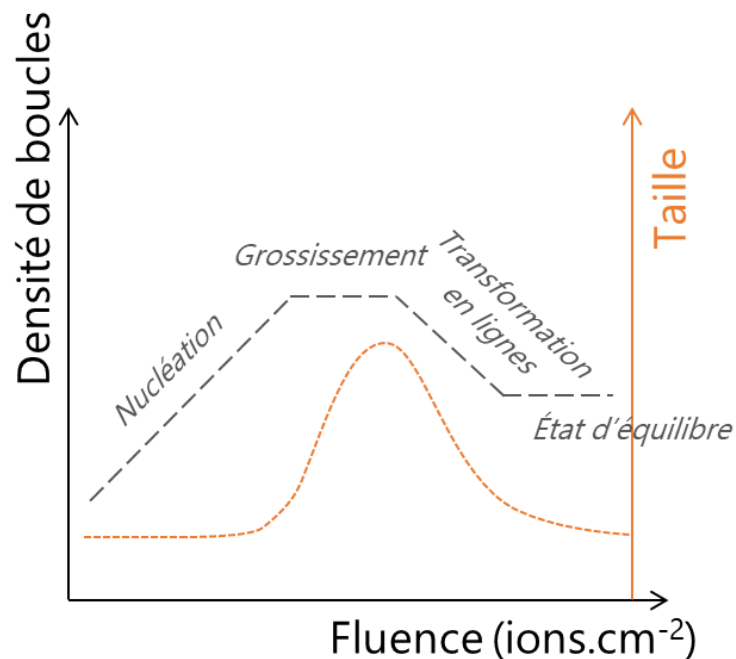


Figure 4-14 : Représentation schématique de l'évolution de la densité et de la taille des boucles de dislocation en fonction de la fluence.

Lors d'irradiations avec des ions Au de 4 MeV à différentes températures [4], les auteurs ont montré qu'à $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, une fluence supérieure à $1 \times 10^{14}\text{ ions.cm}^{-2}$ est nécessaire pour observer la transformation des boucles en lignes alors qu'à une fluence de $1 \times 10^{14}\text{ ions.cm}^{-2}$, cette transformation a déjà eu lieu à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. De plus, à $7 \times 10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$, la proportion de boucles de diamètre supérieur à 10 nm est plus faible à $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ qu'à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ainsi, les auteurs mettent en évidence que les boucles se développent moins vite à $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ qu'à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en raison d'une mobilité des défauts accrue sous irradiation en température.

Par conséquent, pour ce niveau d'endommagement, nous pouvons supposer qu'un S_e entre $6,8$ et $10,8\text{ keV.nm}^{-1}$ est suffisant pour induire un échauffement local engendrant le grossissement des boucles de dislocation et leur transformation en lignes (la cinétique de transformation est d'autant plus avancée que la valeur du S_e est élevée) mais insuffisante à $4,9\text{ keV.nm}^{-1}$ où seule la formation de nouvelles boucles est observée. Pour un endommagement donné, le seuil de transition des boucles en lignes semble être lié à la valeur du taux d'excitation électronique. Par ailleurs, aucun effet des irradiations simultanées sur les densités et les tailles de bulles/cavités n'a pu être démontré dans ce travail, peut-être en partie à cause des défauts générés par la préparation FIB pour les objets de taille inférieure à 0,4 nm et de densité inférieure à 10^{24} m^{-3} . Cependant, à la différence de boucles, aucun grossissement n'a pu être observé.

Nous avons également mis en évidence une diminution de l'état de déformation/contrainte des échantillons irradiés en double faisceau de façon

simultanée, montrant une évolution de la contribution des défauts engendrés par l'irradiation simple faisceau. Une explication plausible à ce phénomène est que cette dernière soit associée à la formation de boucles plus grosses et de lignes de dislocation qui participent à la diminution de la déformation de la couche irradiée et relaxent ainsi la contrainte mesurée [147].

Parallèlement à ces observations, une diminution de l'aire normalisée de la bande LO a été observée sous l'effet des pertes d'énergie électronique lors des irradiations simultanées. Ainsi, la quantité de défauts ponctuels participant au signal Raman diminue avec l'augmentation du Se. Ces défauts ponctuels ont pu contribuer à la formation et au grossissement des boucles de dislocation observées au MET.

Pour expliquer les différences de microstructure associées au dépôt d'énergie par ralentissement électronique, des calculs réalisés dans le cadre du modèle de la pointe thermique (nommé « modèle ITS ») ont été menés (cf paragraphe 4 du Chapitre 3). La Figure 4-15 représente de façon schématique la dissipation de l'énergie considérée par ce modèle autour d'un ion en mouvement dans le solide (dans notre exemple, il s'agit d'un ion Fe à une énergie de 27 MeV).

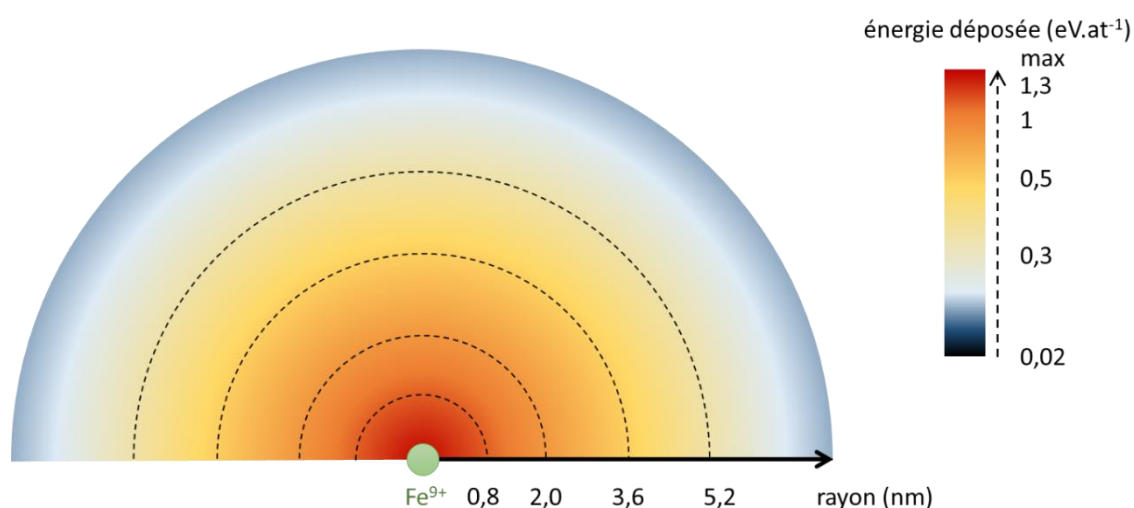


Figure 4-15 : Représentation schématique de la dissipation de l'énergie autour de l'ion Fe^{9+} en fonction du rayon au temps 0,5 ps. La trajectoire de l'ion est perpendiculaire au plan du schéma.

Quand un ion traverse un échantillon UO_2 , l'énergie apportée par cet ion est dissipée de façon radiale autour du point d'impact. Ainsi, plus la distance à la trajectoire de l'ion est importante (ce que nous appellerons le rayon), plus faible est l'énergie déposée. Ce modèle permet d'obtenir des valeurs d'énergie déposée, exprimées en $\text{eV}\cdot\text{at}^{-1}$, liées à une évolution de la température sur le passage des ions « haute » énergie (Fe, Ar et Si) en fonction de la distance à la trajectoire de l'ion à un temps donné. Pour que le dépôt d'énergie mette en mouvement un atome de manière efficace, il faut qu'il se produise sur une durée suffisamment grande. Ainsi, nous avons considéré qu'un dépôt d'énergie

d'une durée inférieure à la durée caractéristique d'une vibration atomique (0,1 ps) n'a aucun effet significatif sur la matrice UO_2 . Dans la suite de ce paragraphe, les énergies considérées dépassent ce critère de durée.

Les différentes conditions d'irradiation ont été comparées entre elles en fonction des énergies fournies par le modèle. Trois énergies ont été choisies (0,5 ; 0,7 et 1 eV.at⁻¹) correspondant respectivement à l'énergie déposée sur un rayon de 1 nm pendant au minimum 1 ps pour les ions Si 8,3 MeV, Ar 14 MeV et Fe 27 MeV (cf Annexe 4). Des bornes minimale et maximale ont également été fixées. Le minimum en énergie a été choisi à 0,3 eV.at⁻¹. Cela correspondrait à un échauffement d'environ 250 °C, température à partir de laquelle les défauts ponctuels sont rendus mobiles (cf Chapitre 1 paragraphe 3.2.2). Une énergie maximum de 1,3 eV.at⁻¹, correspondant à l'énergie de fusion du dioxyde d'uranium, est également mentionnée.

La Figure 4-16 présente les rayons maximums du cylindre à l'intérieur duquel les énergies précédemment mentionnées (0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 1 et 1,3 eV.at⁻¹) sont atteintes en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des ions Si, Ar et Fe.

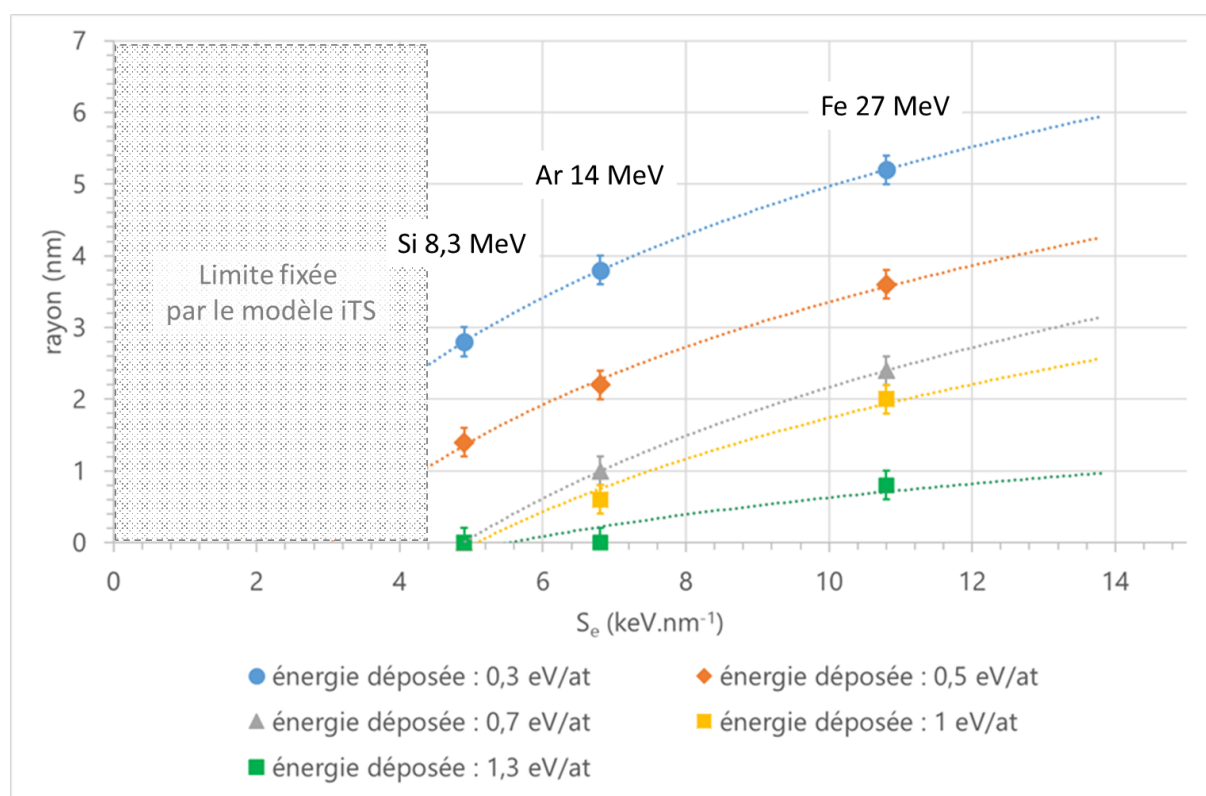


Figure 4-16 : Rayons maximums atteints pour les différentes valeurs d'énergie déposée (i.e. 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 1 et 1,3 eV/at) en fonction du taux d'excitation électronique S_e des ions Si, Ar et Fe.

Les défauts ponctuels formés au cours de l'irradiation ont une certaine probabilité de migration au sein du réseau cristallin dépendant notamment de la température. Plus l'énergie de migration est faible, plus le défaut est mobile. On peut remarquer de

grandes disparités entre les valeurs des énergies de migration obtenues expérimentalement et par simulation numérique (*cf* paragraphe 3.2.2 du Chapitre 1) [40, 75, 149, 150]. Ces différences sont liées au fait que, dans les calculs, le dioxyde d'uranium est considéré comme un métal et les défauts étudiés sont neutres. Or, le dioxyde d'uranium est un semi-conducteur et les défauts formés peuvent être chargés. Il est donc difficile de discuter directement des résultats de nos calculs iTS par rapport aux résultats des calculs *ab initio* et de fournir un ordre de migration préférentiel des différents défauts ponctuels.

Cependant, les boucles observées au MET sont de nature interstitielle. Expérimentalement, elles grossissent lors d'irradiations en température modérée (25 °C et 600°C) [58] ce qui montre que les interstitiels sont mobiles dans ces conditions d'irradiation en température. Elles grossissent également lors des irradiations simultanées indiquant que l'énergie apportée par les ions est suffisante pour mettre les interstitiels en mouvement. En revanche, la taille des bulles/cavités observées n'évolue pas de façon significative au cours des irradiations simultanées, ou pendant les irradiations aux ions en température (600 - 1100 °C) [116].

D'après les simulations numériques et les observations expérimentales, le faisceau d'ions avec le S_e le plus élevé (Fe 27 MeV, $S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) dépose suffisamment d'énergie (Figure 4-16) pour :

- Dissoudre les petits amas de défauts pré-existants sur son passage. En effet, l'énergie déposée sur un rayon de 0,8 nm est supérieure à 1,3 eV (correspondant à l'énergie de fusion du dioxyde d'uranium). Les nouveaux défauts ponctuels créés par la dissolution des petits amas peuvent se recombinaer ou participer à la croissance des amas de défauts restants dans la matrice UO_2 . Cependant, cette participation reste limitée car elle ne se produit que très localement (0,8 nm) et pendant une durée brève de 0,2 ps (ce qui représente une vingtaine de vibrations atomiques).
- Participer à la réorganisation microstructurale en rendant mobile certains défauts ponctuels. Sur des rayons inférieurs à 5,2 nm, l'énergie déposée est supérieure à $0,3 \text{ eV.at}^{-1}$ pendant $\sim 6 \text{ ps}$ (plusieurs centaines de vibrations atomiques). Ces conditions sont suffisantes pour engendrer la condensation des défauts ponctuels en amas et, par exemple, des interstitiels sur les boucles formées par les ions I.

Lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible, une augmentation de la densité de boucles de dislocation et une diminution de la quantité de défauts ponctuels sont mises en évidence. L'énergie déposée par l'ion Si 8,3 MeV ($S_e \approx 4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) dépasse

0,3 eV sur un rayon de 2,8 nm pendant 0,8 ps et $\sim 0,5$ eV sur un rayon de 1,4 nm pendant 0,7 ps (Figure 4-16). Ce dépôt d'énergie est suffisant pour induire la migration de certains défauts ponctuels qui peuvent former de nouveaux amas ou se recombinaison. En revanche, la mobilité de ces derniers reste limitée avec le faisceau d'ions Si car le dépôt d'énergie se fait sur une durée plus courte (< 1 ps) et sur une surface plus petite (disque de rayon < 3 nm).

Dans le cas de l'irradiation avec le S_e intermédiaire, des évolutions microstructurales sont observées : quelques lignes de dislocation sont visibles et la déformation ainsi que la quantité de défauts ponctuels ont diminué. L'effet des ions Ar lors d'irradiations simultanées est intermédiaire entre l'ion Si et l'ion Fe. Sur un rayon de 1 nm, bien qu'une énergie de 0,7 eV soit dépassée, il demeure compliqué de mettre en mouvement une grande quantité de défauts ponctuels à cause de la courte durée du dépôt d'énergie ($\sim 0,8$ ps). Une énergie supérieure à 0,3 eV est déposée dans un rayon de 3,8 nm pendant 1,4 ps ce qui permet localement de générer une migration de défauts ponctuels plus importante que pour l'ion Si 8,3 MeV. Cependant, les calculs menés pour l'ion Si 8,3 MeV sont plus délicats à interpréter du fait de la faible répartition spatiale et temporelle de ce dépôt d'énergie. En effet, le modèle iTS tel qu'utilisé dans cette étude ne prend pas en compte la contribution à l'échauffement des pertes d'énergie nucléaire (S_n). Cette dernière n'est certainement pas totalement négligeable dans le calcul du dépôt d'énergie du fait du caractère mixte de nos conditions d'irradiation (nous sommes proches des limites du modèle iTS). Elle pourrait partiellement expliquer les évolutions microstructurales mises en évidence par MET, spectroscopie Raman et DRX. Afin de prendre en compte ces différentes contributions (S_e et S_n), des calculs via le modèle iTS couplés à une modélisation de dynamique moléculaire seraient intéressants à développer (modèle 2T).

4. Conclusion

Ce chapitre a pour but l'étude de l'influence du taux d'excitations électroniques sur l'effet couplé compétitif mis en évidence au Chapitre 3. Des irradiations simultanées (avec un ion favorisant l'endommagement nucléaire et un autre maximisant les interactions électroniques) ont été réalisées en faisant varier le taux d'excitations électroniques et comparées entre elles, et avec les irradiations simple faisceau favorisant l'endommagement nucléaire correspondantes. Les échantillons ont été analysés par MET, DRX et spectroscopie Raman afin d'étudier l'évolution de différentes populations de défauts lors des irradiations simultanées. En complément de ces analyses, des calculs selon le modèle de la pointe thermique (iTS) ont été réalisés pour tous les ions favorisant les pertes d'énergie électronique utilisés dans cette étude.

Lors de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible ($4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$), la densité de boucles augmente fortement par rapport à l'irradiation avec des ions Xe de 2 MeV correspondante, favorisant les pertes d'énergie nucléaire. Par ailleurs, les analyses par spectroscopie Raman montrent qu'une quantité plus faible de défauts ponctuels est présente en fin d'irradiation par rapport à l'irradiation avec des ions Xe seuls. Ces derniers peuvent avoir participé à la formation des nouvelles boucles observées en MET, expliquant la nucléation accrue des boucles par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante. Aucune évolution des bulles/cavités n'a pu être mise en évidence. Par ailleurs, nous n'avons pas pu, dans le cadre de cette thèse, déterminer l'effet de l'irradiation simultanée avec le S_e le plus faible (Xe&Si) sur le niveau de déformation/contrainte de la couche irradiée car les diffractogrammes étaient trop complexes. Les analyses DRX de ces échantillons gagneraient à être réalisées, dans un futur travail, sur synchrotron ou sur un appareil de laboratoire équipé d'un monochromateur afin de s'affranchir de la présence de la raie $K_{\alpha,2}$.

L'échantillon irradié simultanément avec le S_e intermédiaire ($6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) présente une diminution de la densité des boucles de dislocation dont la taille est légèrement supérieure à celle obtenue suite à l'irradiation simple faisceau, favorisant les pertes d'énergie nucléaire, ainsi que quelques lignes de dislocation. L'aire normalisée de la bande LO est diminuée de $\sim (30 \pm 4) \%$ par rapport à l'irradiation simple faisceau, montrant également que la quantité de défauts ponctuels est moindre. Les défauts ponctuels rendus plus mobiles sur le passage des ions possédant le S_e intermédiaire que sur celui des ions avec le S_e le plus faible, ont pu contribuer plus efficacement à l'évolution des boucles. En effet, pour un niveau d'endommagement fixe ($\sim 3 \text{ dpa}$), un grossissement des boucles de dislocations par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante est cette fois observé, ce qui a également entraîné l'apparition des premières lignes de dislocations. En revanche, aucun grossissement des bulles/cavités n'a pu être mis en évidence au cours de cette irradiation. Les mesures DRX mettent en

évidence une diminution du niveau de déformation/contrainte lors de l'irradiation avec le S_e intermédiaire par rapport à l'irradiation simple faisceau, en bon accord avec les observations MET et Raman.

Enfin, l'échantillon irradié avec le S_e le plus élevé ($10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) montre une densité de boucles similaire à celle de l'échantillon irradié avec le S_e intermédiaire, ce qui est peut-être une conséquence de la préparation des échantillons par FIB. Cependant, la distribution en taille des boucles est nettement déplacée vers des boucles plus grandes et beaucoup plus de lignes de dislocation sont présentes. En revanche, aucun grossissement des bulles/cavités n'a pu être mis en évidence au cours de cette irradiation. Le faisceau Fe 27 MeV, grâce à son taux d'excitation électronique le plus élevé, semble avoir contribué dans une plus grande mesure au grossissement des boucles de dislocation, qui ont davantage interagi pour former des lignes. A niveau d'endommagement fixe, il conduit à la microstructure la plus avancée. De plus, la quantité de défauts ponctuels mesurée en spectroscopie Raman est encore plus faible que celle mesurée lors de l'irradiation avec le S_e intermédiaire. La température atteinte sur le passage de cet ion est plus élevée sur une durée plus longue et sur une surface plus grande, ce qui implique la diminution de la quantité de défauts ponctuels résiduels en accord avec les observations en spectroscopie Raman.

Ainsi, le dépôt d'énergie thermique est favorisé par des taux d'excitations électroniques élevés. Ces derniers entraînent également un temps de dépôt plus important sur un rayon d'action plus conséquent. Les défauts ponctuels peuvent par conséquent migrer, et se réorganiser plus facilement sur le passage des ions Fe 27 MeV que sur celui des ions Ar 14 MeV ou des ions Si 8,3 MeV ce qui conduit à des microstructures différentes. Cette étude ayant eu lieu pour une fluence/niveau d'endommagement unique, il est intéressant d'étudier l'évolution des différentes populations de défauts en fonction de la fluence. Différentes campagnes d'irradiation ont été réalisées dans cet objectif : un suivi MET *in situ* pour l'évolution des défauts étendus et plusieurs suivis *in situ* en spectroscopie Raman pour l'évolution des défauts ponctuels. Ces expériences font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 5 : EFFET DES EXCITATIONS ELECTRONIQUES SUR LES CINETIQUES D'ENDOMMAGEMENT IN SITU

Ce chapitre est dédié au suivi des cinétiques d'évolution de la microstructure au cours d'irradiations en simple et double faisceau. Dans ce but, des caractérisations *in situ* en spectroscopie Raman et en MET sont mises en œuvre pour fournir des informations sur l'évolution des différentes populations de défauts en fonction de la fluence.

Il s'articule en trois parties présentant, en premier, l'effet des excitations électroniques sur l'évolution des spectres Raman. Puis, une deuxième partie expose les résultats obtenus en MET sur l'évolution de la microstructure. Enfin, ces résultats sont discutés dans une dernière partie et des mécanismes d'évolution sont proposés.

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, à fluence fixe, la variation du taux d'excitation électronique lors d'irradiations simultanées a montré qu'une valeur de perte d'énergie électronique plus élevée entraîne une modification plus importante de la microstructure par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante. En effet, la quantité de défauts ponctuels, mesurée en spectroscopie Raman diminue avec l'augmentation du S_e . A l'échelle du MET, nous avons pu mettre en évidence que plus le taux d'excitation électronique est élevé, plus la microstructure observée semble être avancée cinétiquement (grossissement des boucles et leur transformation en lignes de dislocation). Ces observations, réalisées à l'état final (une seule fluence), nécessitent d'être complétées par des analyses *in situ* en fonction de la fluence afin de décrire, étape par étape, les évolutions du dioxyde d'uranium sous irradiation en double faisceau (simultanée et/ou séquentielle) et d'améliorer la compréhension des mécanismes responsables de ces dernières.

Ce chapitre est dédié au suivi des cinétiques d'évolution de la microstructure au cours de l'irradiation double faisceau. Dans ce but, des caractérisations *in situ* en spectroscopie Raman et en MET sont mises en œuvre pour fournir des informations sur l'évolution des différentes populations de défauts en fonction de la fluence. Dans ce cadre, deux types d'expériences ont été menées :

- Des irradiations sur la plateforme JANNuS Saclay avec des ions I de 900 keV (ions favorisant l'endommagement nucléaire), des ions Ar de 14 MeV ($S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) et des ions Fe de 27 MeV ($S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$), afin d'étudier l'effet d'une augmentation du taux d'excitation électronique sur les cinétiques en spectroscopie Raman,
- Des irradiations sur la plateforme JANNuS Orsay avec des ions Xe de 390 keV (endommagement nucléaire prédominant) et des ions Si de 6 MeV ($S_e \approx 5,2 \text{ keV.nm}^{-1}$) pour suivre l'évolution de la microstructure en MET de façon *in situ*.

Dans une première partie, nous commencerons par le suivi *in situ* du spectre Raman du dioxyde d'uranium sous irradiation simple et double faisceau afin d'étudier les mécanismes d'évolution des défauts ponctuels en fonction de la fluence. Dans une deuxième partie, nous étudierons les mécanismes d'évolution des défauts étendus en MET sous l'effet des irradiations simple et double faisceau. Dans une troisième partie, nous discuterons des résultats au regard des résultats des chapitres précédents pour tenter de décrire les mécanismes mis en jeu.

2. Cinétique d'évolution des défauts ponctuels en fonction de la fluence d'irradiation

Cette section regroupe les cinétiques obtenues en spectroscopie Raman pour les différentes conditions d'irradiation : en simple faisceau (I 900 keV, Ar 14 MeV et Fe 27 MeV) et en double faisceau (I&Ar et I&Fe). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un laser vert de longueur d'onde égale à 532 nm. La profondeur de pénétration du faisceau laser dans le matériau a été estimée à $\sim 1 \mu\text{m}$. Grâce à cette estimation de la profondeur de pénétration du laser dans le dioxyde d'uranium, nous pouvons conclure que la zone sondée de l'échantillon comprend uniquement la zone d'implantation des ions I de 900 keV et le début du parcours des ions Fe de 27 MeV ($R_p \pm \Delta R_p = 4,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$) et Ar de 14 MeV ($R_p \pm \Delta R_p = 3,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$) dans la matière, c'est-à-dire essentiellement la zone des excitations électroniques des deux derniers projectiles (*cf* paragraphe 3 du Chapitre 2 et Annexe 2).

Dans ces conditions, il est possible d'étudier, d'une part, l'effet des pertes d'énergie électronique ou nucléaire seules sur le spectre Raman de l' UO_2 lors des irradiations simple faisceau avec des ions Ar de 14 MeV, Fe de 27 MeV et I de 900 keV, et, d'autre part, l'effet simultané des pertes d'énergie électronique et nucléaire dans le cas des irradiations simultanées I&Ar et I&Fe.

2.1. Effet des irradiations en simple faisceau

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution du spectre Raman de l' UO_2 sous irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV. Nous présenterons ensuite les évolutions spectrales pour les irradiations avec des ions favorisant des ralentissements électroniques (S_e) élevés (ions Fe de 27 MeV et ions Ar de 14 MeV).

2.1.1. *Evolution du spectre Raman de l' UO_2 en fonction de la fluence sous irradiation favorisant l'endommagement nucléaire*

La Figure 5-1 présente l'évolution des spectres Raman d'un échantillon UO_2 irradié avec des ions I de 900 keV à 25 °C acquis *in situ* en fonction de la fluence.

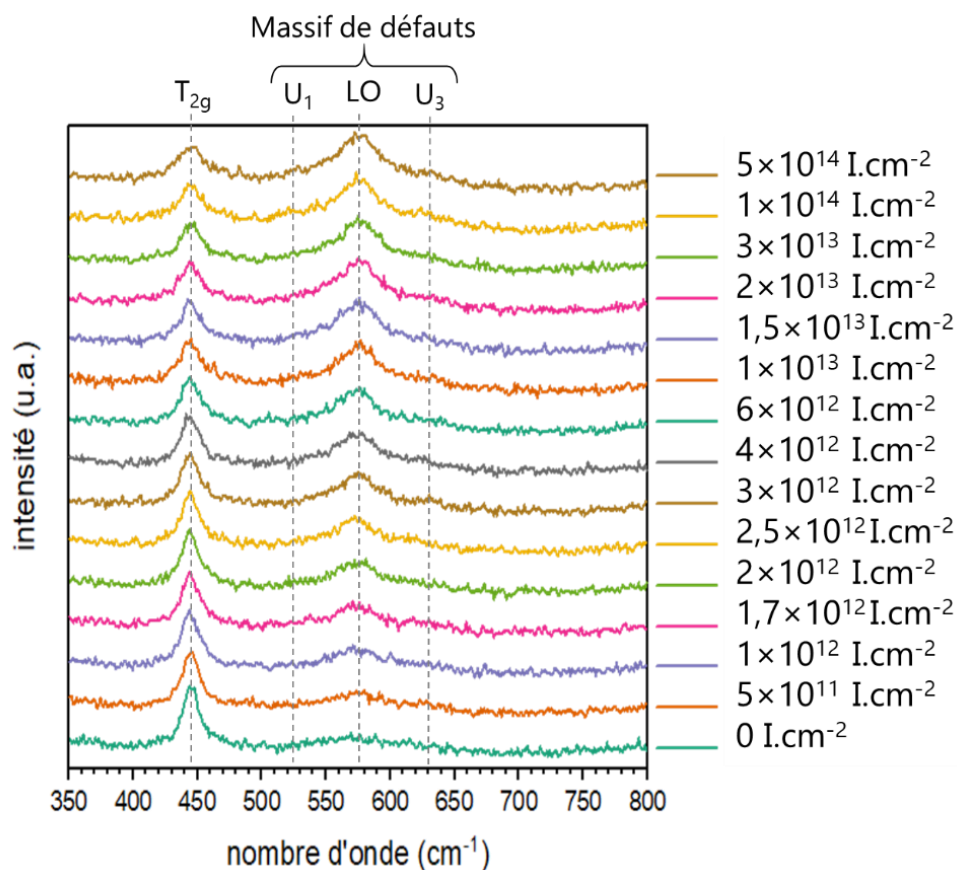


Figure 5-1 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence pour une irradiation avec des ions I de 900 keV à 25 °C.

Avant l'irradiation, le spectre Raman de l'UO₂ présente le mode Raman appelé T_{2g} à 445 cm⁻¹. Ce mode est caractéristique de la structure fluorine dans laquelle cristallise le dioxyde d'uranium (*cf* partie 4.3 du Chapitre 2). Jusqu'à une fluence comprise entre 2 × 10¹² et 4 × 10¹² I.cm⁻² (respectivement équivalent à 4 × 10⁻³ et 8 × 10⁻³ dpa), l'intensité de la bande T_{2g} évolue peu. A partir de cette fluence, l'intensité de la bande T_{2g} diminue progressivement et sa largeur à mi-hauteur augmente. La perte d'intensité de la bande T_{2g} est liée à des écarts à la structure fluorine parfaite [151]. Ces évolutions sont observées jusqu'à une fluence de ~1 × 10¹⁴ I.cm⁻², soit 0,2 dpa, où la bande T_{2g} n'évolue plus. Un régime stationnaire est alors établi.

Le massif de défauts (trois bandes : U₁, LO et U₃), de faible intensité entre 500 et 700 cm⁻¹, sont également observées avant l'irradiation (*cf* partie 4.3 du Chapitre 2).

Dès la première fluence d'irradiation (i.e. 5 × 10¹¹ I.cm⁻²), l'aire de la bande LO augmente. Entre 2 × 10¹⁴ et 7 × 10¹⁴ I.cm⁻² (dernière fluence d'acquisition), ces bandes n'évoluent plus, elles ont aussi atteint un niveau de saturation. La poursuite de l'irradiation n'induit pas d'augmentation supplémentaire de ces bandes [135].

Le rapport de l'aire de la bande LO sur l'aire de la bande T_{2g} et la largeur à mi-hauteur de la bande T_{2g} (soustraite par rapport à la largeur initiale) sont obtenus à partir des

spectres Raman traités à l'aide du logiciel WiRE de la société RENISHAW (Figure 5-2). L'ajustement des spectres Raman par des fonctions lorentziennes a été détaillé au paragraphe 2.3 du Chapitre 3.

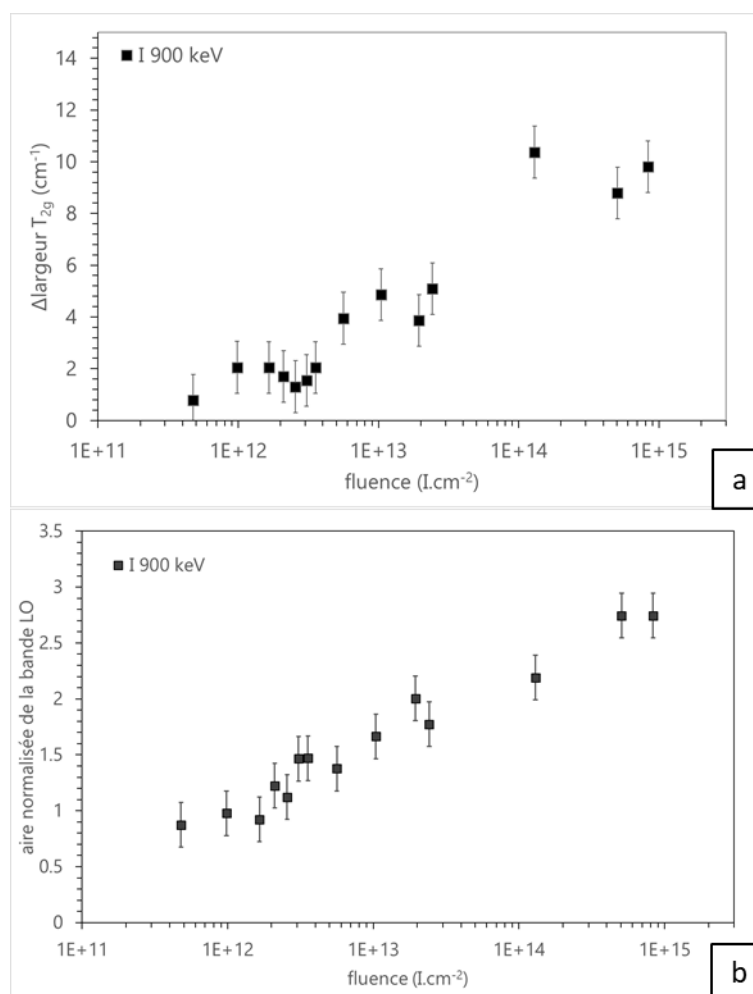


Figure 5-2 : Suivi *in situ* des paramètres des spectres Raman en fonction de la fluence pour l'irradiation I 900 keV : (a) variation de la largeur de la bande T_{2g} (exprimée en cm⁻¹) par rapport à la largeur initiale et (b) aire normalisée de la bande LO.

Avant l'irradiation, la bande T_{2g} présente une largeur comprise entre 15 et 17 cm⁻¹. Pour mettre en évidence un élargissement lié à une augmentation du désordre de la structure fluorine, la variation de largeur au cours de l'irradiation est donnée par rapport à la largeur initiale (Figure 5-2(a)). Dès les premières secondes d'irradiation et jusqu'à une fluence de $\sim 4 \times 10^{12}$ I.cm⁻², la bande T_{2g} s'élargit faiblement et l'élargissement reste approximativement égal à 2 cm⁻¹. En augmentant la fluence, l'élargissement s'accroît. A une fluence de $\sim 1 \times 10^{14}$ I.cm⁻², la largeur de la bande T_{2g} semble se stabiliser de nouveau et ne semble plus évoluer. Cela a été confirmé lors d'irradiations avec des ions Au de 2 MeV où, même avec une augmentation de la fluence de 2 ordres de grandeur, aucune évolution de la largeur de la bande T_{2g} n'a été observée [135].

Concernant la bande LO, l'aire normalisée n'est pas nulle avant l'irradiation à cause des défauts natifs présents dans nos échantillons (Figure 5-2(b)). Sa valeur est de $\sim 1,0$. Jusqu'à une fluence de $\sim 2 \times 10^{14}$ I.cm⁻² ($\sim 1,5$ dpa au maximum sur toute la zone implantée), ce rapport d'aire augmente progressivement. Ensuite, l'aire normalisée de la bande LO se stabilise autour de $\sim 2,7$ et ne semble plus évoluer avec l'augmentation de la fluence. Néanmoins, il pourrait être intéressant de poursuivre l'irradiation afin de vérifier cette stabilisation.

Notons que la tendance observée lors de l'irradiation avec des ions I de 900 keV ressemble beaucoup aux tendances observées lors d'irradiations dans des conditions similaires en termes de ralentissement (par exemple, avec des ions Au de 2 MeV) [135]. Les précédents résultats ont en effet montré qu'aucune évolution de l'aire de la bande LO n'a été observée même à des fluences de l'ordre de 10^{16} ions.cm⁻² (~ 10 dpa).

2.1.2. *Modèle d'ajustement des cinétiques d'endommagement*

Différents modèles phénoménologiques ont été proposés pour rendre compte de l'endommagement d'un matériau au cours de l'irradiation. Ces derniers ont été développés pour décrire l'amorphisation dans le cas spécifique des semi-conducteurs [152], puis appliqués à un grand nombre de matériaux [153]. Ces modèles ont été largement utilisés pour décrire l'évolution d'un matériau sous l'effet des excitations électroniques. L'un des modèles décrits dans les articles consacrés à ce sujet est le modèle de l'impact direct. Ce dernier suppose que chaque ion crée une zone entièrement transformée de géométrie cylindrique le long de sa trajectoire. La fraction de ce désordre créé en fonction de la fluence est donnée par l'expression :

$$f_t = f_t^s (1 - \exp(-\sigma\Phi)) \quad (5.1)$$

Avec f_t la fraction transformée, f_t^s la fraction transformée à saturation, Φ la fluence (exprimée par exemple en ions.cm⁻²) et σ la section efficace d'endommagement (exprimée en cm² dans ce cas). Dans le cas d'un matériau amorphisable, à la fin de l'irradiation f_t^s est égale à 1 ce qui signifie que la totalité (100 %) de la zone transformée est amorphe.

Dans notre étude, le dioxyde d'uranium est un matériau connu pour ne pas s'amorphiser au cours de l'irradiation. La valeur de f_t^s n'atteint donc pas la valeur 1 en fin d'irradiation. Sa valeur exacte est prise comme un paramètre libre dans les ajustements réalisés car différents états finaux en termes de quantité de défauts ponctuels sont atteints en fonction des conditions d'irradiation. De plus, un faible endommagement initial dû à la préparation des échantillons est mesuré avant irradiation. L'équation du modèle de l'impact direct a donc été légèrement modifiée afin d'en tenir compte et devient :

$$f_t = f^0 + f_t^s(1 - \exp(-\sigma\Phi)) \quad (5.2)$$

Avec f^0 la fraction initiale de désordre. Cette dernière est sensiblement similaire pour tous les échantillons considérés dans cette étude.

Cependant, au cours de l'irradiation, ce ne sont pas des fractions de désordre qui sont mesurées mais la largeur à mi-hauteur de la bande T_{2g} et l'aire normalisée de la bande LO qui évoluent selon une loi en forme de S, en lien avec l'augmentation du niveau d'endommagement (dpa). Par conséquent, nous avons ajusté l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande T_{2g} avec l'équation :

$$w_t = w^0 + w_t^s(1 - \exp(-\sigma_w\Phi)) \quad (5.3)$$

avec w_t la largeur à mi-hauteur de la bande T_{2g} (cm^{-1}), w^0 la largeur à mi-hauteur initiale (cm^{-1}), w_t^s la largeur à mi-hauteur à saturation (cm^{-1}) et σ_w la section efficace d'élargissement de la bande T_{2g} (cm^2); et l'évolution de l'aire normalisée de la bande LO par l'équation :

$$A_t = A^0 + A_t^s(1 - \exp(-\sigma_A\Phi)) \quad (5.4)$$

avec A_t l'aire normalisée de la bande LO (ua), A^0 l'aire normalisée initiale de la bande LO (ua), A_t^s l'aire normalisée de la bande LO à saturation (ua) et σ_A la section efficace d'augmentation de l'aire de la bande LO (cm^2).

La Figure 5-3 présente les ajustements réalisés sur les cinétiques obtenues à l'issue de l'irradiation avec des ions I de 900 keV.

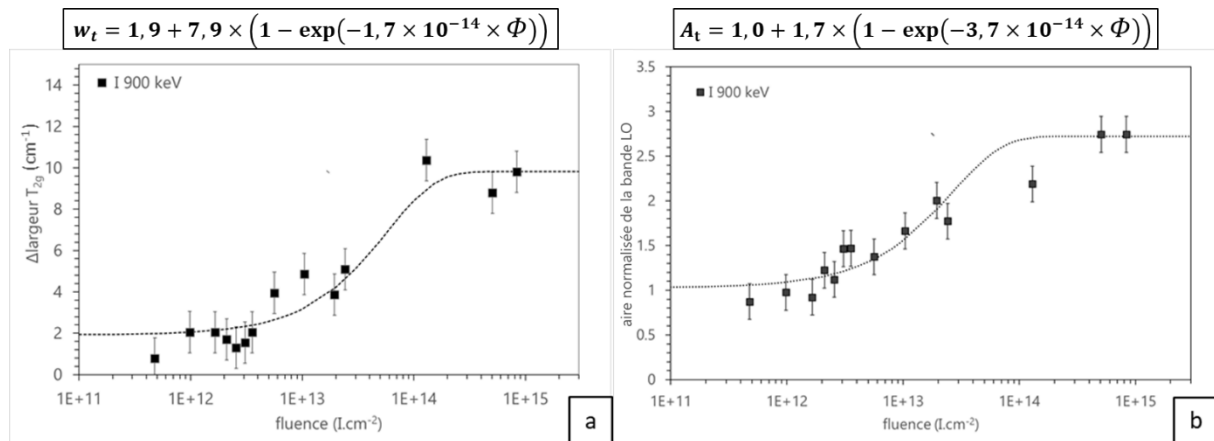


Figure 5-3 : Suivi *in situ* des paramètres de spectres Raman en fonction de la fluence pour l'irradiation avec des ions I de 900 keV : (a) variation de la largeur de la bande T_{2g} (exprimée en cm^{-1}) et (b) aire normalisée de la bande LO. Les traits pointillés représentent les ajustements réalisés à partir de l'équation de l'impact direct modifiée, l'équation utilisée est présentée au-dessus de chaque graphique.

Nous pouvons remarquer à partir de ces valeurs que la section efficace d'endommagement mesurée via la mesure de l'aire normalisée de la bande LO est plus importante que celle déduite de la variation de largeur de la bande T_{2g} . En effet, une

fluence plus élevée est nécessaire pour élargir la bande T_{2g} alors que l'augmentation de l'aire normalisée de la bande LO est observée dès le début de l'irradiation.

L'évolution de la microstructure de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV est, dans le prochain paragraphe, comparée aux autres irradiations en simple faisceau réalisées dans le cadre de cette étude.

2.1.3. Evolution des caractéristiques des spectres Raman (largeur T_{2g} et aire normalisée de la bande LO) en fonction des conditions d'irradiation

Afin d'étudier les différences entre les irradiations simple faisceau sur l'évolution du spectre Raman, les différentes irradiations (avec des ions I de 900 keV, Ar de 14 MeV et Fe de 27 MeV) sont comparées entre elles en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) qu'elles génèrent au cours de l'irradiation dans la zone sondée ($\sim 1 \mu\text{m}$). Notons que le parcours projeté et son écart-type des ions Ar et Fe se situent respectivement à $(3,2 \pm 0,5) \mu\text{m}$ et $(4,0 \pm 1,1) \mu\text{m}$, donc bien au-delà de la zone sondée en spectroscopie Raman. Les évolutions de la largeur de la bande T_{2g} et de l'aire normalisée de la bande LO au cours des irradiations, ajustées à l'aide des équations (3) et (4), sont présentées à la Figure 5-4.

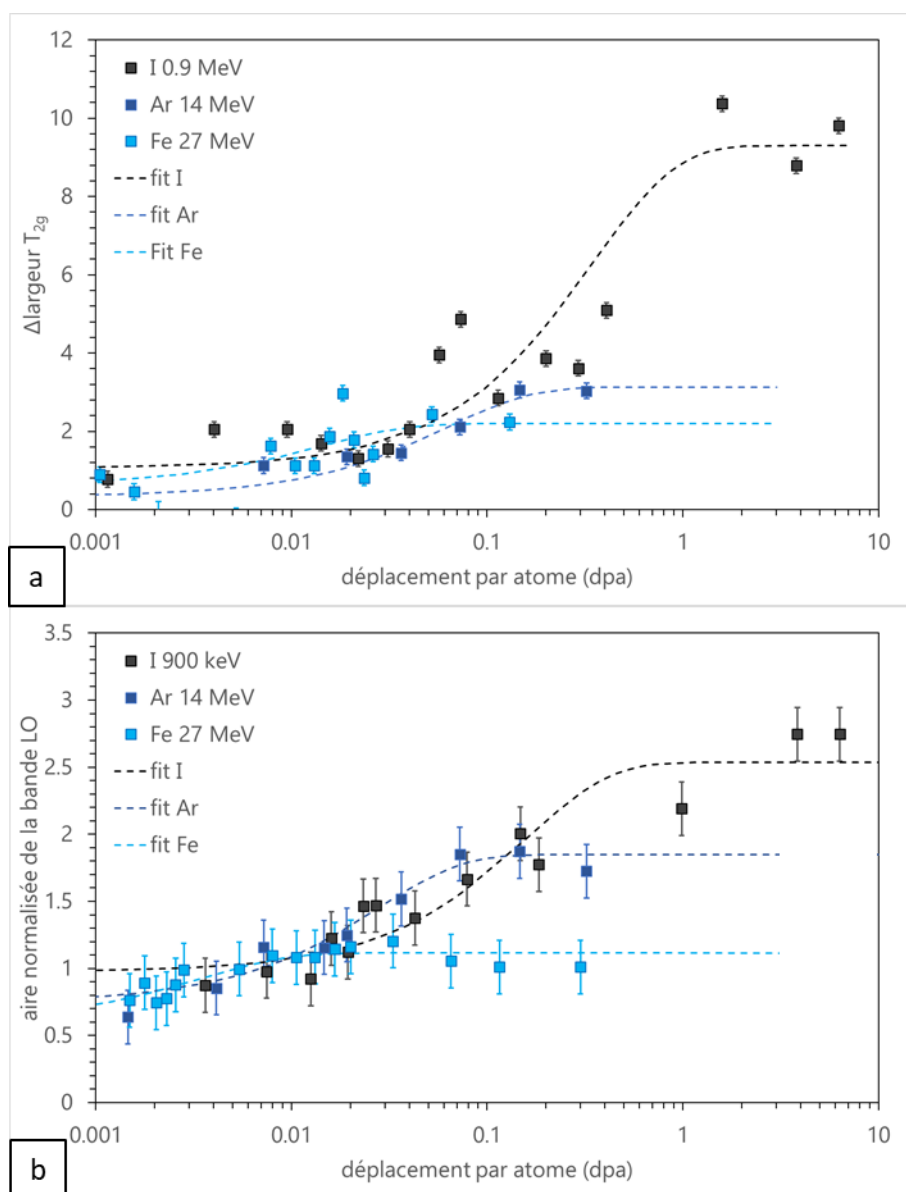


Figure 5-4 : Evolution des paramètres des spectres Raman au cours de l'irradiation de (a) la variation de la largeur de la bande T_{2g} et (b) de l'aire normalisée de la bande LO, en fonction des conditions d'irradiation : I de 900 keV, Fe de 27 MeV et Ar de 14 MeV. Les lignes en pointillés sont des ajustements des données expérimentales réalisées à partir du modèle donné par les équations 3 et 4.

L'aspect global des cinétiques d'élargissement de la bande T_{2g} reste le même pour les trois irradiations considérées : il augmente et sature lorsque le nombre de déplacements par atome est suffisant (Figure 5-4(a)). Cependant, la largeur de la bande T_{2g} atteint sa plus grande valeur dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV, alors qu'elle augmente seulement au maximum de 3 cm^{-1} sous irradiation avec des ions Ar de 14 MeV ($S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) et uniquement de 2 cm^{-1} dans le cas de l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV ($S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$). L'élargissement moins important de la bande T_{2g} lors de l'irradiation avec des ions Ar de 14 MeV et des ions Fe de 27 MeV, par rapport à celle conduite avec des ions I de 900 keV, démontre clairement que

l'élargissement total de la bande T_{2g} est d'autant plus faible que la valeur du taux d'excitation électronique est élevée. De plus, le nombre de déplacements par atome à partir duquel intervient la stabilisation diffère. Plus la valeur du taux d'excitation électronique est élevée, plus l'élargissement de la bande T_{2g} se stabilise pour de faibles valeurs de déplacements par atome. Par conséquent, le taux d'excitation électronique produit à la fois un effet sur la cinétique et sur la valeur à saturation de la largeur de la T_{2g} . Par ailleurs, pour un nombre similaire de déplacements par atome, nous identifions clairement un effet du taux d'excitation électronique sur le spectre Raman, qui engendre un élargissement de la bande T_{2g} plus faible dans le cas des ions Fe ou Ar par rapport à l'irradiation avec des ions I de 900 keV, comme nous l'avons mis en évidence dans le Chapitre 4.

Les évolutions de l'aire normalisée de la bande LO restent également semblables quelle que soit l'irradiation ; à savoir une augmentation progressive puis une stabilisation. Dès le début de l'irradiation, le signal de la bande LO augmente quelle que soit l'irradiation considérée (Figure 5-4(b)).

Pour toutes les irradiations considérées, l'aire normalisée de la bande LO évolue de la même façon au cours des premiers déplacements par atomes (jusqu'à $\sim 0,02$ dpa), puis les cinétiques diffèrent. Comme pour la largeur de la bande T_{2g} , l'aire normalisée de la bande LO se stabilise d'autant plus rapidement, et à une valeur d'autant plus faible, que le taux d'excitation électronique est élevé (la valeur à saturation prise pour la cinétique de l'irradiation avec des ions Fe de 27 MeV est atteinte pour une plus faible valeur de déplacements par atome que pour celle obtenue avec des ions Ar de 14 MeV, elle-même atteinte à plus faible valeur de déplacements par atome que celle obtenue avec les ions I de 900 keV).

Le Tableau 5-1 présente l'ensemble des paramètres déduits de l'ajustement des courbes expérimentales.

Tableau 5-1 : Paramètres déduits de l'ajustement des données expérimentales Raman obtenues au cours des irradiations en simple faisceau (avec des ions I de 900 keV, Ar de 14 MeV et Fe de 27 MeV) pour (a) la variation de largeur de la bande T_{2g} et (b) l'aire normalisée de la bande LO.

(a)	w^0	w_t^s	σ_w (dpa ⁻¹)
I 900 keV	1,1 ± 1,0	8,2 ± 1,0	2,9 ± 0,4
Ar 14 MeV	0,3 ± 1,0	2,8 ± 1,0	16,0 ± 2,4
Fe 27 MeV	0,6 ± 1,0	1,6 ± 1,0	70,3 ± 10,5

(b)	A^0	A_t^s	σ_A (dpa ⁻¹)
I 900 keV	0,98 ± 0,15	1,56 ± 0,15	6,4 ± 1,0
Ar 14 MeV	0,75 ± 0,15	1,10 ± 0,15	36,6 ± 5,5
Fe 27 MeV	0,60 ± 0,15	0,51 ± 0,15	289 ± 43

La Figure 5-5 présente les sections efficaces d'endommagement sondé et les évolutions relatives de l'aire normalisée de la bande LO pour les différentes conditions d'irradiation en fonction du pouvoir d'arrêt électronique des différents ions.

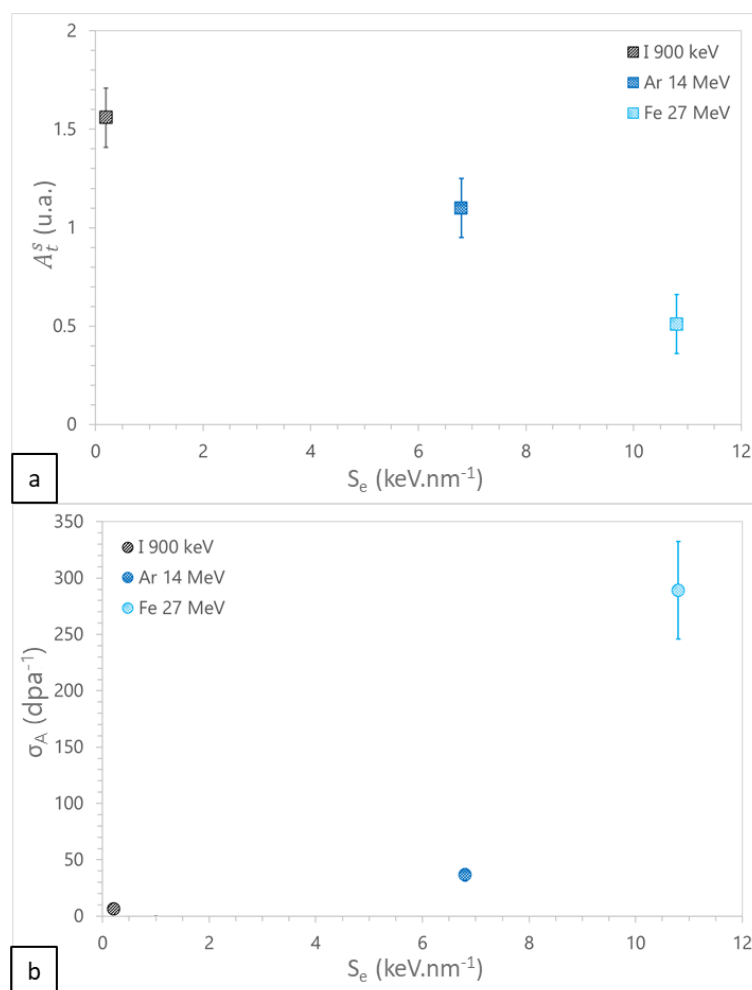


Figure 5-5 : Évolution (a) de A_L^S et (b) des sections efficaces déduites de l'évolution de l'aire normalisée de la bande LO lors des irradiations en simple faisceau avec des ions I de 900 keV, Ar de 14 MeV et Fe de 27 MeV en fonction du dépôt d'énergie électronique. La section efficace est exprimée en dpa^{-1} car elle est issue des ajustements des points expérimentaux en fonction des dpa (Figure 5-4).

Une forte augmentation de la section efficace d'endommagement est observée avec l'augmentation du taux de dépôt d'énergie électronique (entre 0,2 et 10,8 keV.nm^{-1}). Ainsi, l'augmentation des sections efficaces montre que l'évolution des cinétiques se produit à d'autant plus faible niveau d'endommagement que le S_e est élevé.

Par ailleurs, l'évolution relative (représentée par le paramètre A_L^S) de l'aire normalisée de la bande LO montre que l'augmentation du taux d'excitation électronique induit une modification moins prononcée du spectre Raman du dioxyde d'uranium.

Ainsi, une plus grande augmentation locale de la température associée à un taux d'excitation électronique intense (cas de l'ion Fe 27 MeV, cf paragraphe 4 du Chapitre 3) entraîne à la fois la stabilisation de l'aire normalisée de la bande LO à une valeur plus faible (cf Chapitre 4) et permet d'atteindre cette stabilisation à une fluence plus faible que lors de l'irradiation avec des ions I de 900 keV. Un mécanisme sous-jacent pourrait être la recombinaison et/ou migration des défauts ponctuels vers des puits (par exemple, absorption par des amas existants). De cette façon, l'irradiation avec des ions

Fe de 27 MeV génère un endommagement plus faible par rapport aux autres irradiations réalisées à plus faible valeur du taux d'excitation électronique, à même valeur de dpa. La quantité de défauts ponctuels survivants produits par les collisions nucléaires décroît avec l'augmentation du taux d'excitation électronique du projectile.

2.2. Effet de l'irradiation simultanée

Ce paragraphe a pour but de décrire les évolutions du spectre Raman d' UO_2 en fonction de la fluence lors d'irradiations simultanées en double faisceau. Deux conditions d'irradiations simultanées ont été mises en œuvre : I&Ar et I&Fe.

La Figure 5-6 présente l'évolution de la largeur de la bande T_{2g} et de l'aire normalisée de la bande LO au cours des irradiations simple faisceau (avec des ions I de 900 keV) et simultanées (I&Ar et I&Fe). Elle a pour but de présenter quantitativement l'évolution des caractéristiques du spectre Raman d' UO_2 lors d'un ajout en quantité variable de pertes d'énergie électronique pour des irradiations simultanées ($6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$ pour Ar 14 MeV contre $10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$ pour Fe 27 MeV). Le rapport de flux entre les ions Fe ou Ar et les ions I est maintenu constant et égal à 2. Les évolutions de l'élargissement de la bande T_{2g} et de l'aire normalisée de la bande LO sont comparées à celles de l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV à toute fluence.

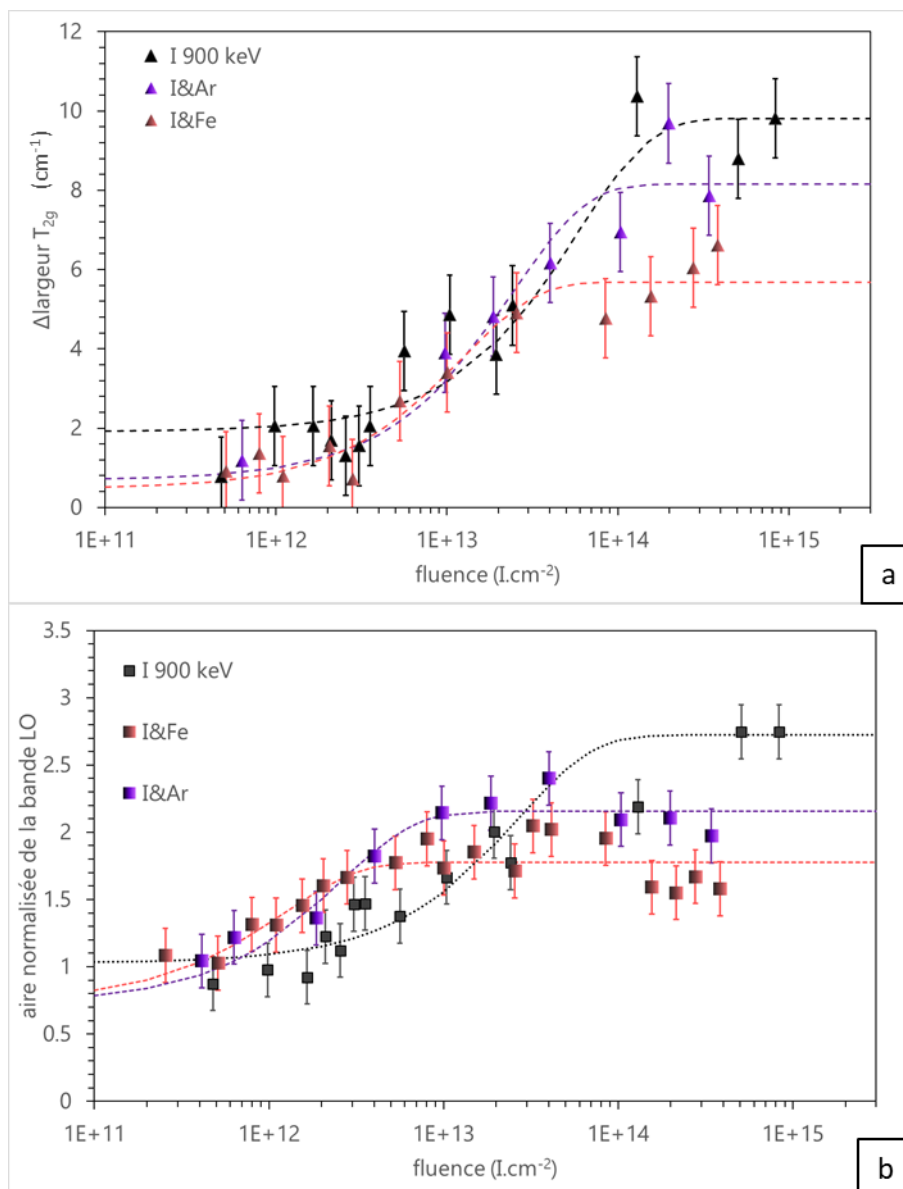


Figure 5-6 : Evolution des paramètres de spectres Raman (a) variation de la largeur de la bande T_{2g} et (b) aire normalisée de la bande LO pour l'irradiation I 900 keV en simple faisceau, et les irradiations simultanées I&Ar et I&Fe.

L'efficacité du recuit a été quantifiée par la détermination des sections efficaces (méthode d'ajustement détaillée au paragraphe 0 de ce chapitre). Le Tableau 5-2 présente l'ensemble des paramètres déduits de l'ajustement des courbes expérimentales au cours de l'irradiation en simple faisceau avec des ions I de 900 keV et des irradiations simultanées I&Ar et I&Fe.

Tableau 5-2 : Paramètres déduits de l'ajustement des données expérimentales obtenues au cours de l'irradiation en simple faisceau avec des ions I de 900 keV et des irradiations simultanées I&Ar et I&Fe pour la variation de largeur de la bande T_{2g} et pour l'aire normalisée de la bande LO.

Irradiation		I 900 keV	I&Ar	I&Fe
S _e de l'ion le plus énergétique (keV.nm ⁻¹)		1	6,8	10,8
Variation de la largeur de la bande T _{2g} (cm ⁻¹)	w ⁰	1,9 ± 1,0	0,7 ± 1,0	0,5 ± 1,0
	w _t ^s	7,9 ± 1,0	7,5 ± 1,0	5,7 ± 1,0
	σ _w (nm ⁻²)	1,7 ± 0,3	4,1 ± 0,3	8,2 ± 0,5
Aire normalisée de la bande LO (ua)	A ⁰	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
	A _t ^s	1,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1
	σ _A (nm ⁻²)	3,7 ± 0,6	39,0 ± 5,9	81,8 ± 12,3

Jusqu'à la fluence 5×10^{12} I.cm⁻², la largeur de la bande T_{2g} évolue peu quelles que soient les conditions d'irradiation considérées. A partir de 5×10^{12} I.cm⁻² et jusqu'à une fluence de 4×10^{13} I.cm⁻², la largeur de la bande T_{2g} augmente de façon similaire pour les trois irradiations considérées. A partir de 4×10^{13} I.cm⁻², l'élargissement de la bande T_{2g} dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV est le plus important. En revanche, alors que l'élargissement de la bande T_{2g} se stabilise dans le cas de l'irradiation I&Fe, elle continue de s'élargir dans le cas de l'irradiation I&Ar jusqu'à $\sim 10^{14}$ I.cm⁻² où elle semble également se stabiliser.

A partir des cinétiques *in situ* et des sections transverses étudiées aux chapitres 3 et 4 – qui n'ont montré aucune différence significative de la largeur de la bande T_{2g} entre les irradiations I 900 keV, I&Ar et I&Fe –, il semble difficile de conclure quant à l'effet de la valeur des pertes d'énergie électronique sur la largeur de la bande T_{2g} entre I&Ar et I&Fe.

En revanche, l'aire normalisée de la bande LO montre des différences mesurables entre les trois irradiations considérées. En effet, alors que l'aire normalisée de la bande LO augmente jusqu'à la fluence $\sim 2 \times 10^{14}$ I.cm⁻² dans le cas de l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV, celle-ci sature dès la fluence 1×10^{13} I.cm⁻² dans le cas de l'irradiation simultanée I&Ar. La section efficace d'endommagement est ~ 22 fois plus importante dans le cas de l'irradiation I&Fe comparativement au cas de l'irradiation avec des ions I seuls. La stabilisation intervient donc pour une fluence ~ 22 fois plus faible lors de l'irradiation I&Fe ($\sim 5 \times 10^{12}$ I.cm⁻²). De plus, la valeur A_t^s prend des valeurs

différentes : $(1,7 \pm 0,1)$ pour l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV à comparer aux valeurs $(1,4 \pm 0,1)$ pour l'irradiation simultanée I&Ar et $(1,0 \pm 0,1)$ pour l'irradiation simultanée I&Fe.

La Figure 5-7 présente les sections efficaces d'endommagement pour l'irradiation simple faisceau et les irradiations I&Fe ($S_e \approx 10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) et I&Ar ($S_e \approx 6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) en fonction du pouvoir d'arrêt électronique.

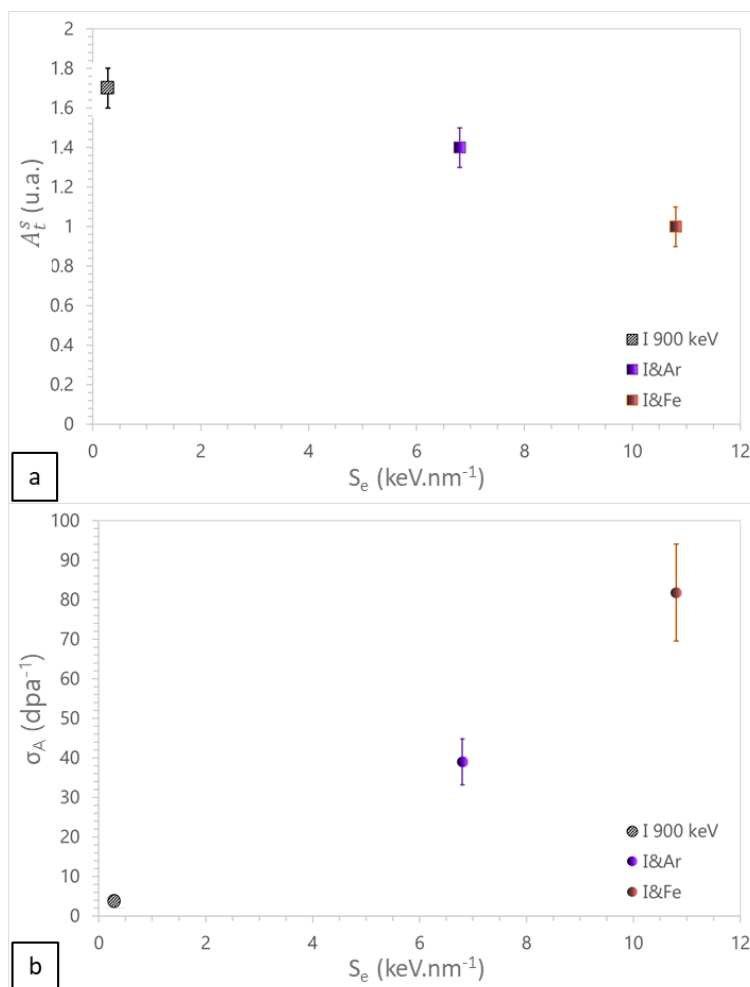


Figure 5-7 : Évolution des paramètres issus des ajustements des spectres Raman (a) de A_t^S et (b) des sections efficaces déduites de l'évolution de l'aire normalisée de la bande LO lors de l'irradiation en simple faisceau avec des ions I de 900 keV et des irradiations simultanées I&Ar et I&Fe en fonction du dépôt d'énergie électronique (de l'ion le plus énergétique). La section efficace est exprimée en nm^{-2} .

Les irradiations simultanées entraînent une augmentation de la section efficace d'endommagement qui est d'autant plus importante que le taux d'excitation électronique croît (la section efficace varie de $(39,0 \pm 5,9)$ à $(81,8 \pm 12,3) \text{ nm}^{-2}$ entre $6,8$ et $10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$). La section efficace double entre l'irradiation I&Ar et I&Fe, ce qui signifie que la stabilisation est atteinte pour une fluence deux fois plus faible pour l'irradiation I&Ar que pour l'irradiation I&Fe. Ces observations sont en accord avec les calculs selon le modèle iTS (*cf* paragraphe 3.2 du Chapitre 4) qui prévoient une

augmentation locale de la température plus importante dans le cas de l'ion Fe que dans le cas de l'ion Ar.

En conclusion, la cinétique d'évolution des défauts ponctuels créés par l'irradiation I de 900 keV est modifiée dans le cas des irradiations simultanées. La saturation de la quantité de défauts ponctuels est atteinte d'autant plus tôt en fluence, et est d'autant plus faible que le S_e du deuxième projectile est élevé.

3. Cinétique d'évolution des défauts étendus en fonction de la fluence

Cette partie est dédiée à l'étude des mécanismes et des cinétiques d'évolution sous irradiation des défauts étendus du type boucles de dislocation.

L'évolution des bulles/cavités ne sera pas développée pour la raison suivante : les observations *in situ* ont été faites sur le microscope TECNAI (source électronique de type LaB₆). Or, comme nous l'avons présenté au Chapitre 1, la défocalisation nécessaire à l'observation des bulles/cavités sub-nanométriques avec ce type de microscope est bien plus grande que celle que nous utilisons avec le TALOS (900 nm contre 100 nm). La valeur de défocalisation ayant un très fort impact sur des objets aussi petits [35, 93], les mesures des diamètres des bulles/cavités faites *in situ* sont donc fortement biaisées. Nous mesurons en effet des diamètres de l'ordre de 1 nm au lieu de 0,4 nm. Ainsi si des évolutions avaient lieu, elles pourraient être masquées par ce biais. Nous avons néanmoins suivi les bulles/cavités pour les différentes conditions d'irradiation, mais nous n'avons jamais observé de bulles plus grosses que 1 nm.

Nous commencerons par le cas des irradiations en simple faisceau afin de déterminer les principales caractéristiques de la nucléation et de l'évolution des défauts étendus, sous l'effet d'une irradiation favorisant les interactions électroniques ou nucléaires, en fonction de la fluence. Puis, nous étudierons l'impact d'une irradiation double faisceau (séquentielle ou simultanée) sur les mécanismes et la cinétique d'évolution des défauts étendus formés par les cascades de collision nucléaires. Les irradiations ont été réalisées sur la plateforme JANNuS-Orsay et ont été définies de façon à maximiser les valeurs prises par le taux d'excitation électronique S_e (les conditions choisies sont les plus favorables, compte tenu des limitations techniques de l'accélérateur ARAMIS en termes d'énergie et de nature de projectile).

3.1. Effet séparé de l'endommagement nucléaire et de l'endommagement électronique

Afin d'étudier la cinétique d'évolution des défauts étendus sous l'effet de l'accumulation des déplacements atomiques, avec ou sans un dépôt concomitant d'énergie électronique, nous avons réalisé des irradiations à température ambiante (~ 25°C) sur des lames minces d'UO₂ avec, d'une part, des ions Xe de 390 keV, pour favoriser l'endommagement nucléaire, et, d'autre part, des ions Si de 6 MeV, pour maximiser les interactions électroniques.

Les lames minces ont été irradiées à l'aide de l'implanteur IRMA (Xe 390 keV) et de l'accélérateur ARAMIS (Si 6 MeV) (cf partie 3.2 du Chapitre 2). Le flux maximal des deux

faisceaux d'ions était de 8×10^{10} ions.cm⁻².s⁻¹ afin de limiter l'échauffement de la lame mince sous faisceau. Des observations MET ont été réalisées *in situ* au cours de l'irradiation grâce à une caméra permettant l'enregistrement de films, et des images ont été prises à différentes fluences.

3.1.1. Irradiation avec des ions Xe de 390 keV

Afin de déterminer l'évolution des défauts étendus sous l'effet des cascades de collisions nucléaires, une irradiation avec des ions Xe de 390 keV a été réalisée à température ambiante jusqu'à une fluence de 1×10^{15} Xe.cm⁻² (endommagement moyen intégré sur l'épaisseur de la lame (50 nm) de ~ 7 dpa). L'évolution de la microstructure de l'échantillon au cours de l'irradiation est présentée à la Figure 5-8. Les micrographies MET ont été acquises avec un vecteur de diffraction selon la direction $\langle 111 \rangle$.

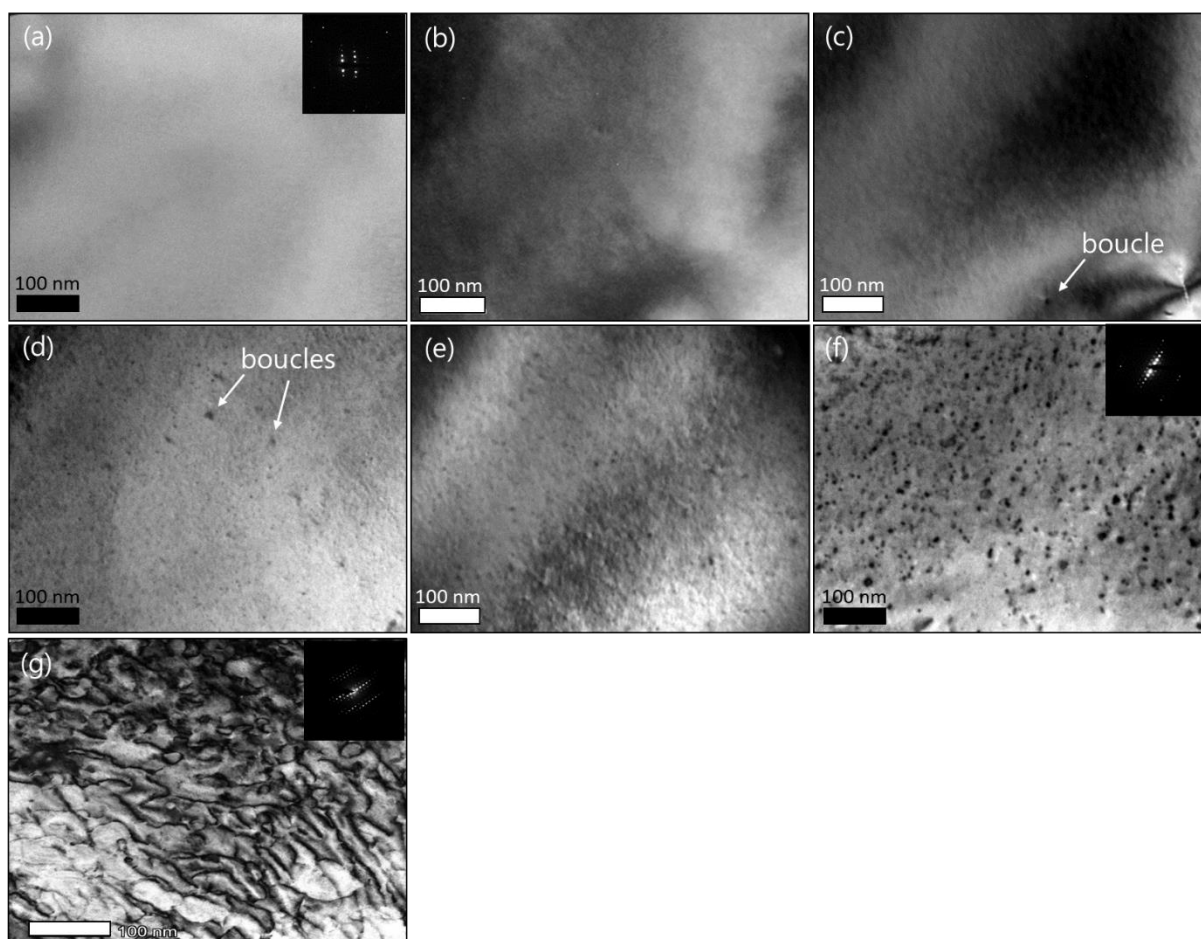


Figure 5-8 : Micrographies MET en champ clair enregistrées sur un échantillon UO₂ irradié avec des ions Xe de 390 keV à 25 °C : (a) avant irradiation, à la fluence de (b) 6×10^{12} , (c) 1×10^{13} , (d) 5×10^{13} , (e) 1×10^{14} , (f) 5×10^{14} Xe.cm⁻² et (g) 1×10^{15} Xe.cm⁻². Les observations sont réalisées avec un vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$ (clichés de diffraction en insert). Les premières boucles de dislocation apparues sont indiquées par des flèches blanches.

Avant l'irradiation, aucun défaut étendu n'est visible dans l'échantillon à l'échelle du MET (Figure 5-8(a)). Il est important de rappeler que ces échantillons ont subi une préparation différente de ceux présentés aux chapitres 3 et 4, puisqu'ils ont été obtenus par polissage mécanique et attaque chimique et non par FIB. Aucune évolution significative à l'échelle du MET de la microstructure n'est observée pendant les premières secondes de l'irradiation, comme le montre la micrographie à une fluence de $6 \times 10^{12} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ($\sim 0,04 \text{ dpa}$) (Figure 5-8(b)). Le suivi vidéo au cours de l'irradiation permet d'approcher la fluence à partir de laquelle les premières boucles apparaissent. Ainsi, dès la fluence de $1 \times 10^{13} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ($\sim 0,07 \text{ dpa}$), quelques boucles de dislocation d'un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres sont présentes dans l'échantillon (Figure 5-8(c)). Lorsque la fluence d'irradiation s'accroît, les boucles de dislocation sont de plus en plus nombreuses dans l'échantillon. Entre les fluences $1 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ($\sim 0,7 \text{ dpa}$) et $5 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ($\sim 3,5 \text{ dpa}$), elles commencent à grossir (Figure 5-8(e et f)). Pour des fluences plus importantes, les boucles se transforment en lignes de dislocation, comme on peut le voir sur la Figure 5-8(g) à une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$.

La Figure 5-9 présente l'évolution de la densité et de la taille moyenne des boucles de dislocation au cours de l'irradiation pour un vecteur de diffraction g selon la direction $\langle 111 \rangle$.

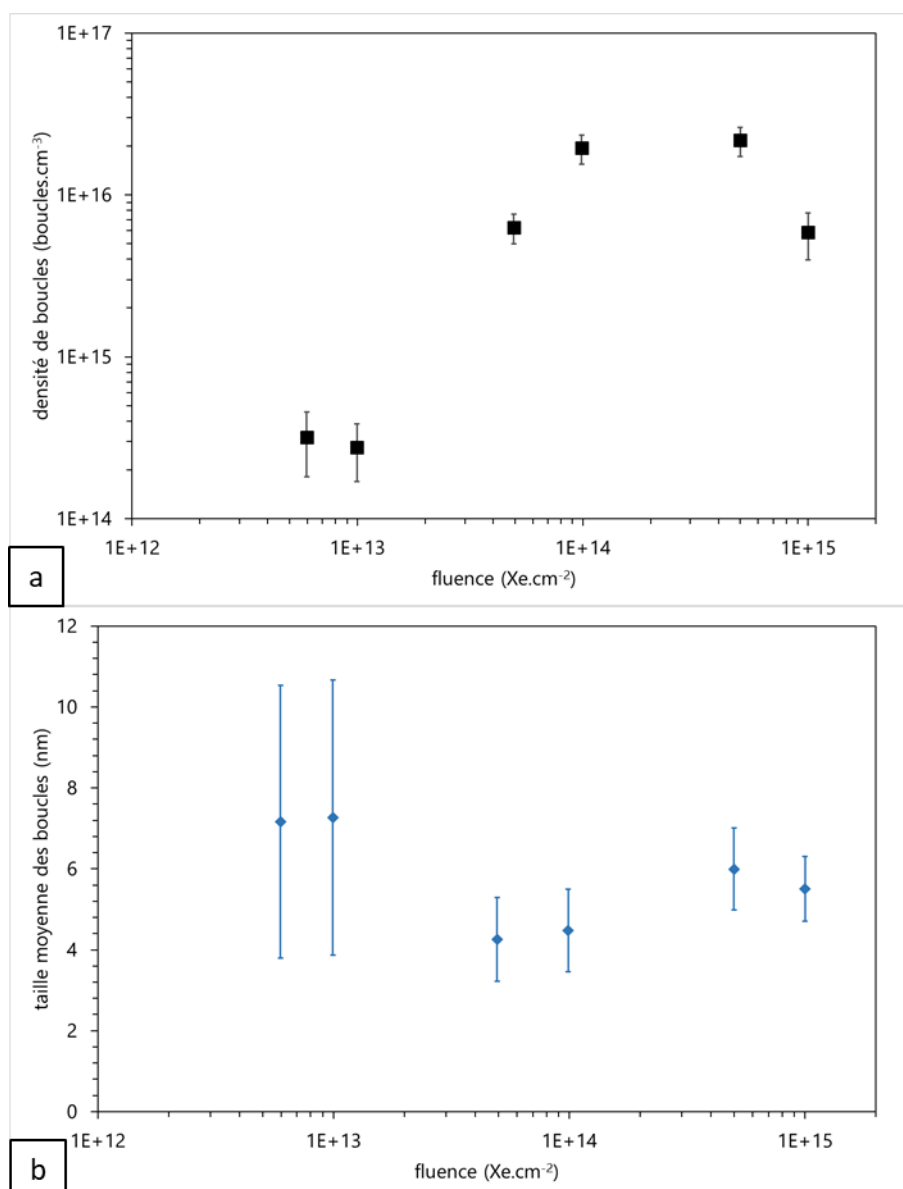


Figure 5-9 : (a) Densité et (b) taille moyenne des boucles induites par irradiation avec des ions Xe 390 keV à 25 °C dans UO₂ en fonction de la fluence. Les valeurs de densité et de taille moyenne ont été obtenues avec un vecteur de diffraction g selon $\langle 111 \rangle$.

D'après les Figure 5-8 et Figure 5-9, la densité de boucles de dislocation est faible pour des fluences inférieures à $1 \times 10^{13} \text{ Xe.cm}^{-2}$. En effet, moins d'une dizaine de boucles ont été observées par zone mince à cette fluence. Les premières valeurs obtenues à partir des micrographies (Figure 5-8(b et c)) présentent donc une plus grande incertitude statistique. Avec l'augmentation de la fluence d'irradiation, la densité des boucles de dislocation augmente de plus d'un ordre de grandeur jusqu'à la fluence de $1 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ avec une taille moyenne d'environ 4 nm. Pour les fluences comprises entre 1 et $5 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$, la densité de boucles semble se stabiliser autour d'une valeur de $\sim 2 \times 10^{16} \text{ boucles.cm}^{-3}$, tandis que la taille moyenne de ces dernières commence à augmenter légèrement (jusqu'à 7 nm). Pour une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$, de façon

concomitante à l'apparition des lignes de dislocation, la densité des boucles diminue et leur taille commence à diminuer.

La distribution en taille des boucles est présentée à la Figure 5-10 pour des fluences supérieures à 5×10^{13} Xe.cm⁻². Les plus faibles fluences n'ont pas été considérées dans cette figure en raison du trop faible nombre de boucles de dislocation observées.

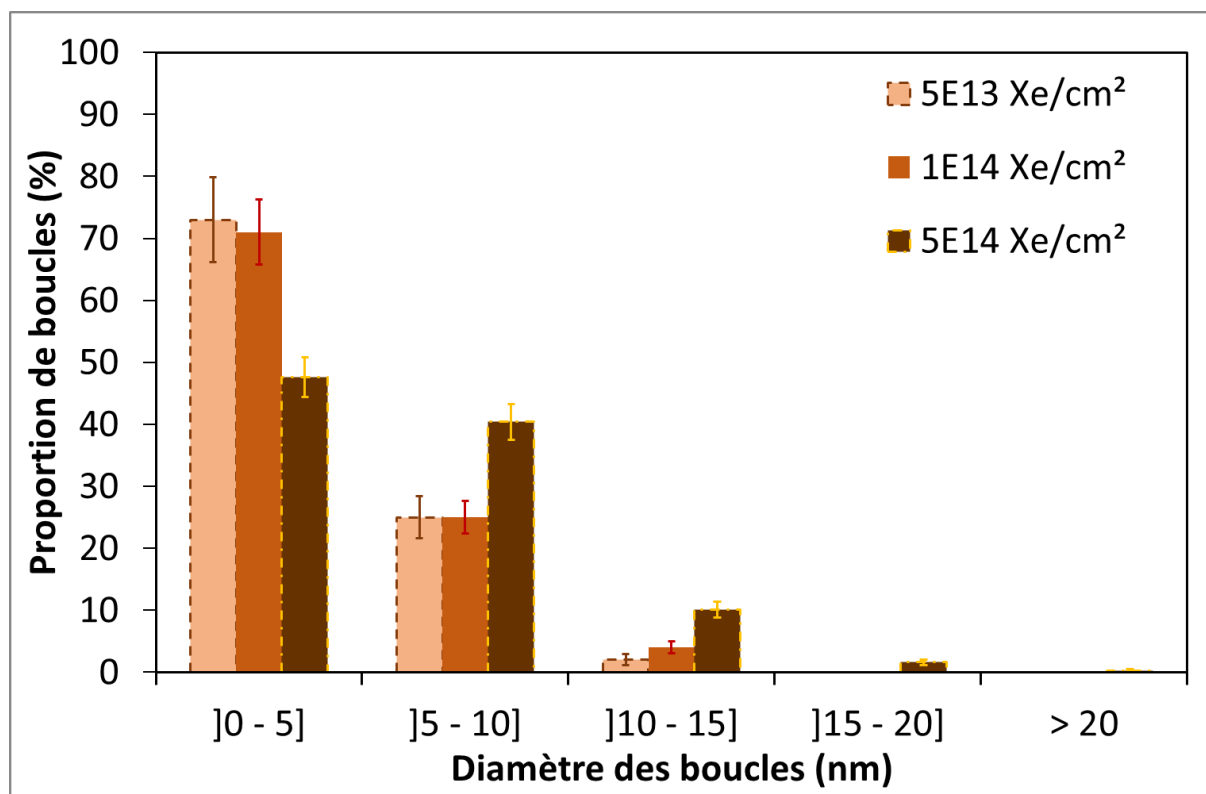


Figure 5-10 : Répartition en taille des boucles induites par une irradiation Xe 390 keV à 25 °C dans UO₂ au cours de l'irradiation.

Entre 5×10^{13} et 1×10^{14} Xe.cm⁻², la majorité des boucles présente une taille moyenne inférieure à 5 nm (plus de 70 % des boucles). Dans cette gamme de fluence (entre 5×10^{13} et 1×10^{14} Xe.cm⁻²), la proportion de boucles comprise entre 0 et 10 nm n'évolue pas alors que la proportion de celles dont la taille est comprise entre 10 et 15 nm n'augmente que très légèrement (de (2 ± 1) % pour la fluence 5×10^{13} Xe.cm⁻² à (4 ± 1) % pour une fluence de 1×10^{14} Xe.cm⁻²), ce qui se traduit par un diamètre moyen des boucles constant dans la gamme étudiée (Figure 5-9).

A une fluence de 5×10^{14} Xe.cm⁻², la proportion de boucles de taille inférieure à 5 nm décroît (- 23 %) au profit de l'augmentation de la proportion de boucles de taille comprise entre 5 et 10 nm (+ 15 %) et de taille comprise entre 10 et 15 nm (+ 6 %) et de l'apparition de boucles de taille comprise entre 15 et 20 nm illustrant clairement le début du grossissement des boucles.

En conclusion, les boucles de dislocation apparaissent un peu avant la fluence de 1×10^{13} Xe.cm⁻² ($\sim 0,07$ dpa) et augmentent en densité jusqu'à 1×10^{14} Xe.cm⁻² ($\sim 0,7$

dpa). En revanche, leur taille reste constante dans cette gamme de fluences. A partir de la fluence de 1×10^{14} Xe.cm⁻², la densité se stabilise au profit du grossissement des boucles. Enfin, entre 5×10^{14} et 1×10^{15} Xe.cm⁻², les boucles de dislocation se transforment en lignes de dislocation par recouvrement géométrique, en accord avec les résultats de la littérature [58].

3.1.2. Irradiation Si 6 MeV

La Figure 5-11 présente l'évolution des boucles de dislocation au cours de l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV.

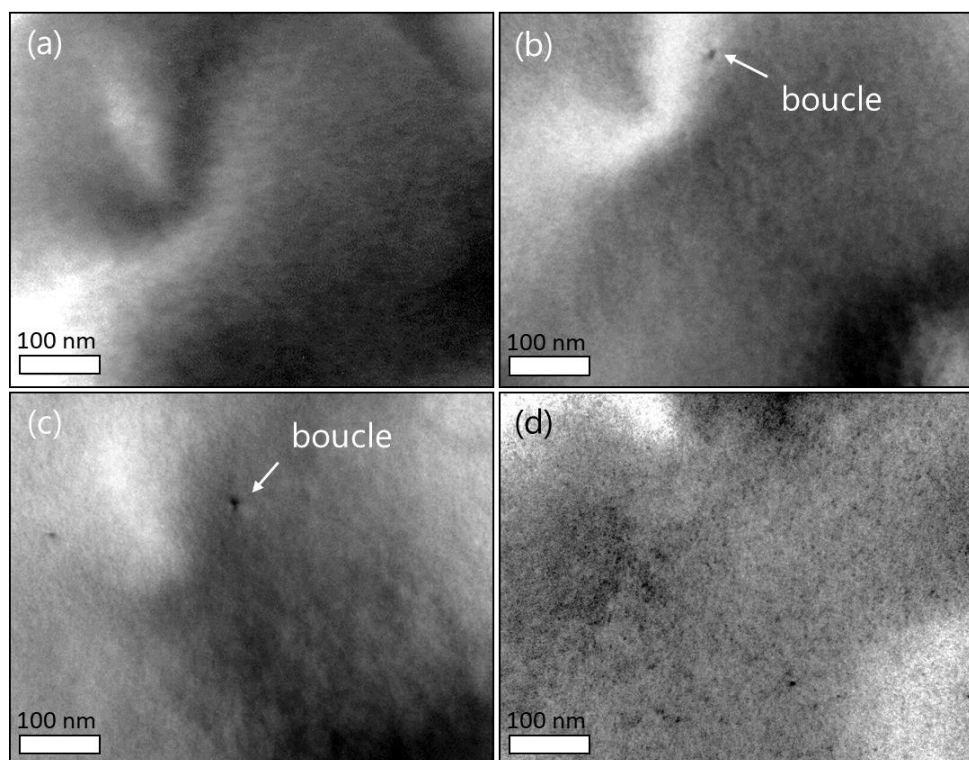


Figure 5-11 : Micrographies MET en champ clair enregistrés sur un échantillon de UO₂ irradié avec des ions Si de 6 MeV à 25 °C : (a) avant irradiation, à la fluence (b) 5×10^{13} (c) 1×10^{14} et (d) 3×10^{14} Si.cm⁻². Les observations sont réalisées avec un vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$. Les premières boucles de dislocation apparues sont indiquées par une flèche blanche.

Avant l'irradiation, l'échantillon ne présente aucun défaut visible en MET (Figure 5-11(a)). Pour des fluences inférieures à 5×10^{13} Si.cm⁻² ($\sim 0,005$ dpa), aucune modification significative de la microstructure n'est observée. Au-delà de cette fluence, quelques petites boucles de dislocation sont observées (Figure 5-11(b et c)), mais elles restent en très faible densité au sein de l'échantillon ($< 10^{15}$ boucles.cm⁻³). A la fluence de 3×10^{14} Si.cm⁻² ($\sim 0,03$ dpa), la densité des boucles observées, de taille moyenne de ~ 4 nm, atteint 2×10^{16} boucles.cm⁻³.

En conclusion, jusqu'à la fluence $3 \times 10^{14} \text{ Si.cm}^{-2}$ ($\sim 0,03 \text{ dpa}$), l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV a peu d'effet visible à l'échelle du MET sur la microstructure de l'échantillon. Au-delà de cette fluence, des boucles de dislocations commencent à apparaître en quantité non négligeable. Pour des fluences supérieures à $3 \times 10^{14} \text{ Si.cm}^{-2}$, la densité des boucles de dislocation formées par l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV est trop importante. Cette dernière risque de biaiser nos interprétations sur l'effet du S_e sur l'endommagement nucléaire. Pour la suite de cette étude, la fluence de $3 \times 10^{14} \text{ Si.cm}^{-2}$ est par conséquent considérée comme la fluence limite pour le faisceau d'ions Si de 6 MeV dans le cas de l'irradiation simultanée Xe&Si (présentée au paragraphe 3.2.2).

3.2. Effet couplé des deux pertes d'énergie électronique et nucléaire

Nous avons suivi *in situ* l'évolution des défauts étendus sous irradiation double faisceau afin d'étudier l'effet couplé des cascades de collisions nucléaires (ions Xe de 390 keV) et des interactions électroniques (ions Si de 6 MeV).

3.2.1. Irradiation séquentielle : Xe puis Si

Une irradiation avec des ions Xe de 390 keV à une fluence de $5 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ a été réalisée sur une lame mince d' UO_2 vierge préalablement à la campagne d'irradiation. L'irradiation avec des ions Si de 6 MeV de cette lame mince pré-endommagée a ensuite été suivie par observations MET *in situ* jusqu'à la fluence maximale de $3 \times 10^{14} \text{ Si.cm}^{-2}$ (Figure 5-12).

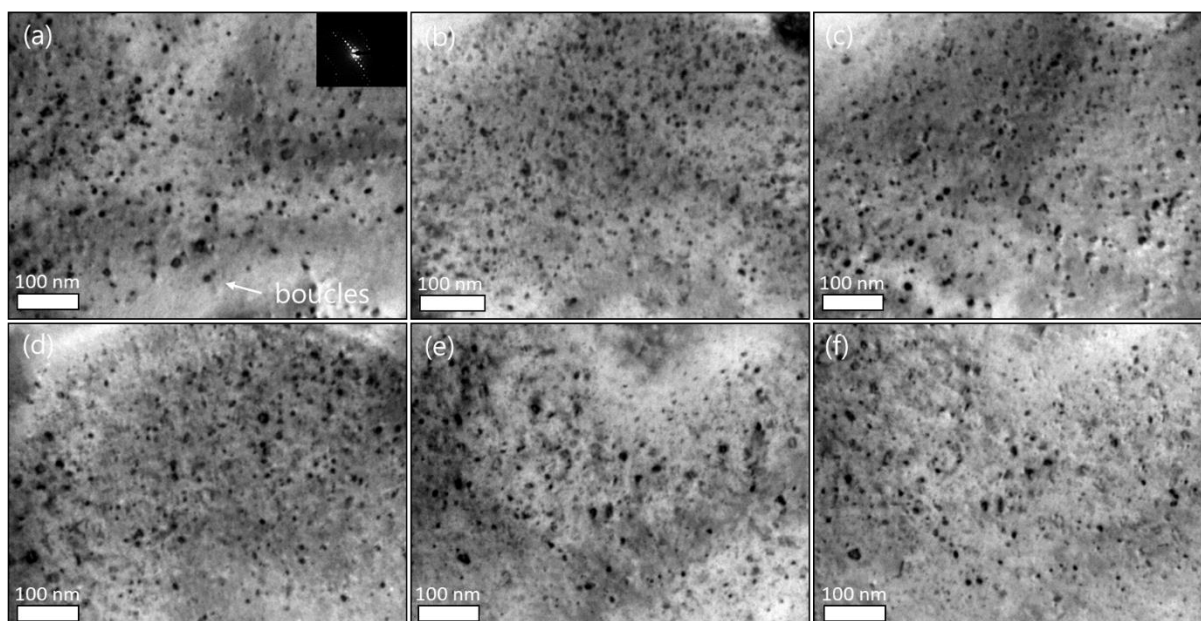


Figure 5-12 : Micrographies MET en champ clair enregistrées sur un échantillon d'UO₂ pré-irradié avec des ions Xe de 390 keV à une fluence de 5×10^{14} Xe.cm⁻² puis irradié avec des ions Si de 6 MeV à 25 °C : (a) pré-irradié Xe, puis irradié Si à la fluence (b) 5×10^{12} Si.cm⁻², (c) 1×10^{13} Si.cm⁻², (d) 5×10^{13} Si.cm⁻², (e) 1×10^{14} Si.cm⁻², (f) 3×10^{14} Si.cm⁻². Les observations sont réalisées avec un vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$.

La Figure 5-12(a) présente la microstructure de l'échantillon irradié à une fluence de 5×10^{14} Xe.cm⁻² avec des ions Xe de 390 keV. Une densité de $\sim 2 \times 10^{16}$ boucles.cm⁻³ est mise en évidence dans cet échantillon avec une taille moyenne d'environ 7 nm (cf paragraphe 3.1.1). Aucune évolution significative de la microstructure n'est observée au cours de l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV jusqu'à la fluence de 3×10^{14} Si.cm⁻² (Figure 5-12(b - f)). A cette fluence, la variation de densité et/ou de taille engendrée par l'apparition des boucles induites par les ions Si n'est pas clairement visible.

La Figure 5-13 présente l'évolution de la densité et de la taille moyenne des boucles de dislocation avec l'augmentation de la fluence en ions Si de 6 MeV, pour un vecteur de diffraction selon la direction $\langle 111 \rangle$.

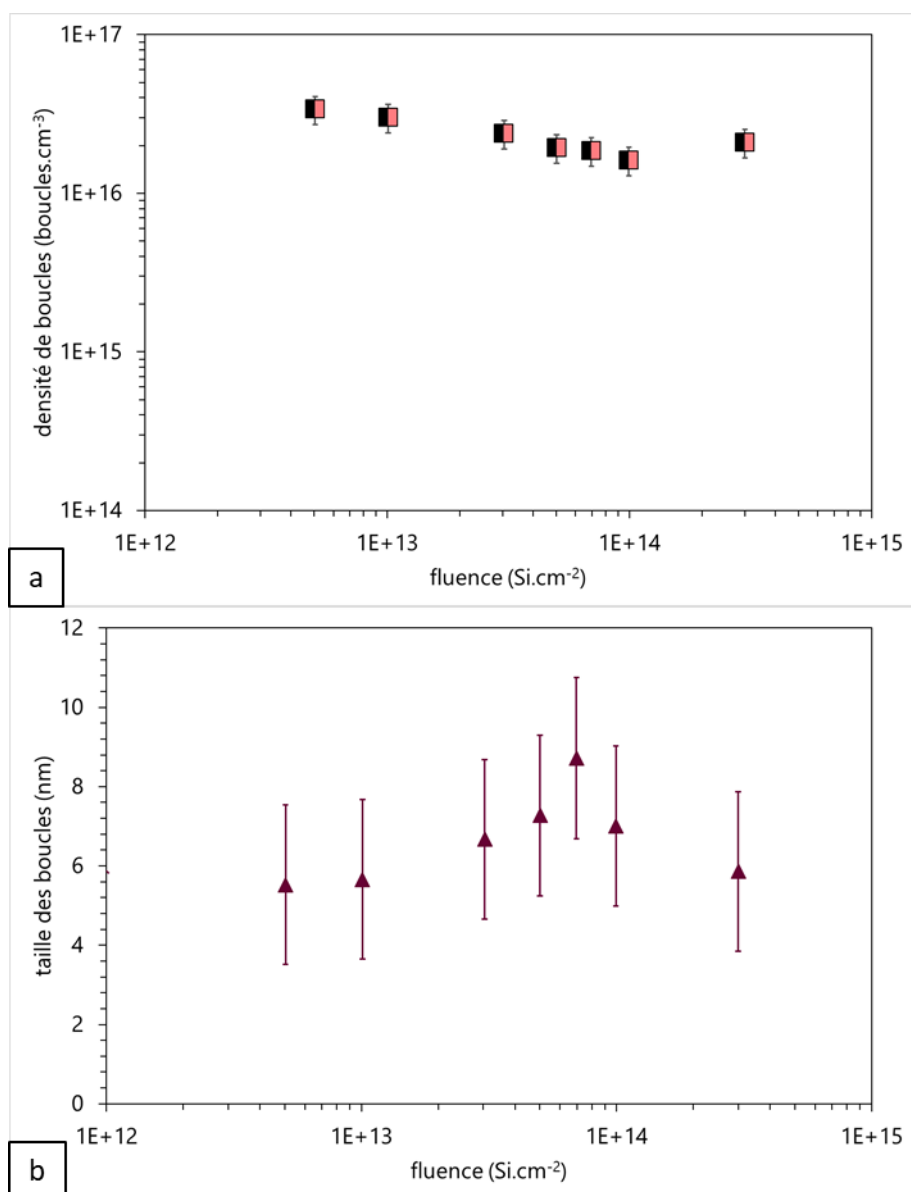


Figure 5-13 : (a) Densité et (b) taille moyenne des boucles induites par l'irradiation séquentielle Xe+Si avec des ions Xe de 390 keV à une fluence de 5×10^{14} Xe.cm⁻² puis avec des ions Si de 6 MeV à 25 °C dans UO₂ en fonction de la fluence en Si. Les valeurs de densité et de taille moyenne ont été obtenues sur les micrographies enregistrées avec un vecteur de diffraction g selon $\langle 111 \rangle$.

Dans la gamme de fluences étudiées, la densité des boucles varie peu autour de 2×10^{16} boucles.cm⁻³. La taille moyenne de ces dernières évolue peu au cours de l'irradiation. Par conséquent, dans ces conditions d'irradiation, la densité de boucles générées par l'irradiation avec des ions Xe de 390 keV ne semble pas être affectée par l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV.

3.2.2. Evolution des défauts étendus sous irradiation simultanée

L'évolution des défauts étendus a également été suivie *in situ* lors de l'irradiation double faisceau simultanément avec des ions Xe de 390 keV et des ions Si de 6 MeV.

Pour éviter la formation de défauts étendus observables en MET induits par le ralentissement des ions Si de 6 MeV, la fluence a été délibérément limitée à 2×10^{14} Si.cm⁻². Les raisons de cette limitation ont été détaillées au paragraphe 3.1.2. Le rapport de flux entre l'ion Si et l'ion Xe est de 2, ce qui limite en conséquence la fluence en Xe à 1×10^{14} Xe.cm⁻².

La Figure 5-14 présente l'évolution de la microstructure lors de l'irradiation simultanée Xe&Si en fonction de la fluence.

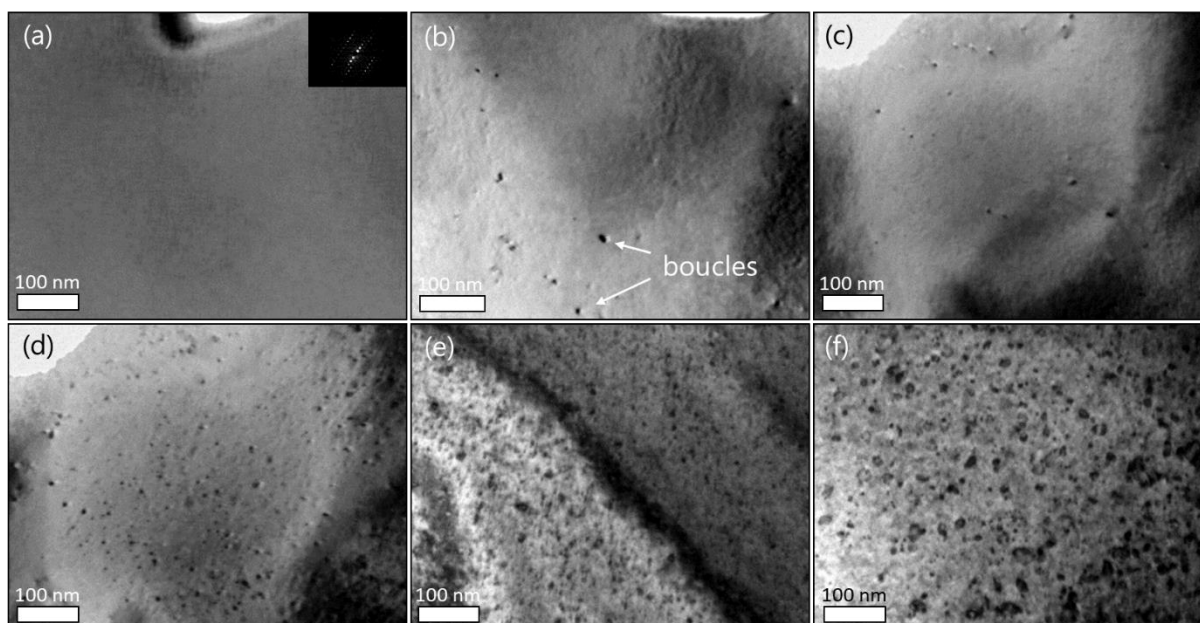


Figure 5-14 : Micrographies MET en champ clair enregistrées sur un échantillon d'UO₂ irradié en double faisceau de façon simultanée avec des ions Xe de 390 keV et avec des ions Si de 6 MeV à 25 °C : (a) avant l'irradiation, (b) 5×10^{12} Xe.cm⁻² et 1×10^{13} Si.cm⁻², (c) 1×10^{13} Xe.cm⁻² et 2×10^{13} Si.cm⁻², (d) 3×10^{13} Xe.cm⁻² et 6×10^{13} Si.cm⁻², (e) 5×10^{13} Xe.cm⁻² et 1×10^{14} Si.cm⁻², (f) 1×10^{14} Xe.cm⁻² et 2×10^{14} Si.cm⁻². Les observations sont réalisées avec un vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$. Les premières boucles de dislocation apparues sont indiquées par les flèches blanches (Figure 5-14(b)).

La microstructure de la lame avant irradiation ne présente pas de défauts étendus observables à l'échelle du MET (Figure 5-14(a)). Dès les premières fluences (i.e. 5×10^{12} Xe.cm⁻² et 1×10^{13} Si.cm⁻²), des petites boucles de dislocation sont observées (Figure 5-14(b)). Jusqu'à la fluence de 5×10^{13} Xe.cm⁻², les boucles sont de plus en plus nombreuses (Figure 5-14(c-e)), et au-delà de cette fluence, les boucles commencent à grossir significativement (Figure 5-14(f)).

Les densités obtenues dans le cas des irradiations en simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV et avec des ions Si de 6 MeV sont comparées à celles obtenues lors de l'irradiation simultanée Xe & Si (Figure 5-15).

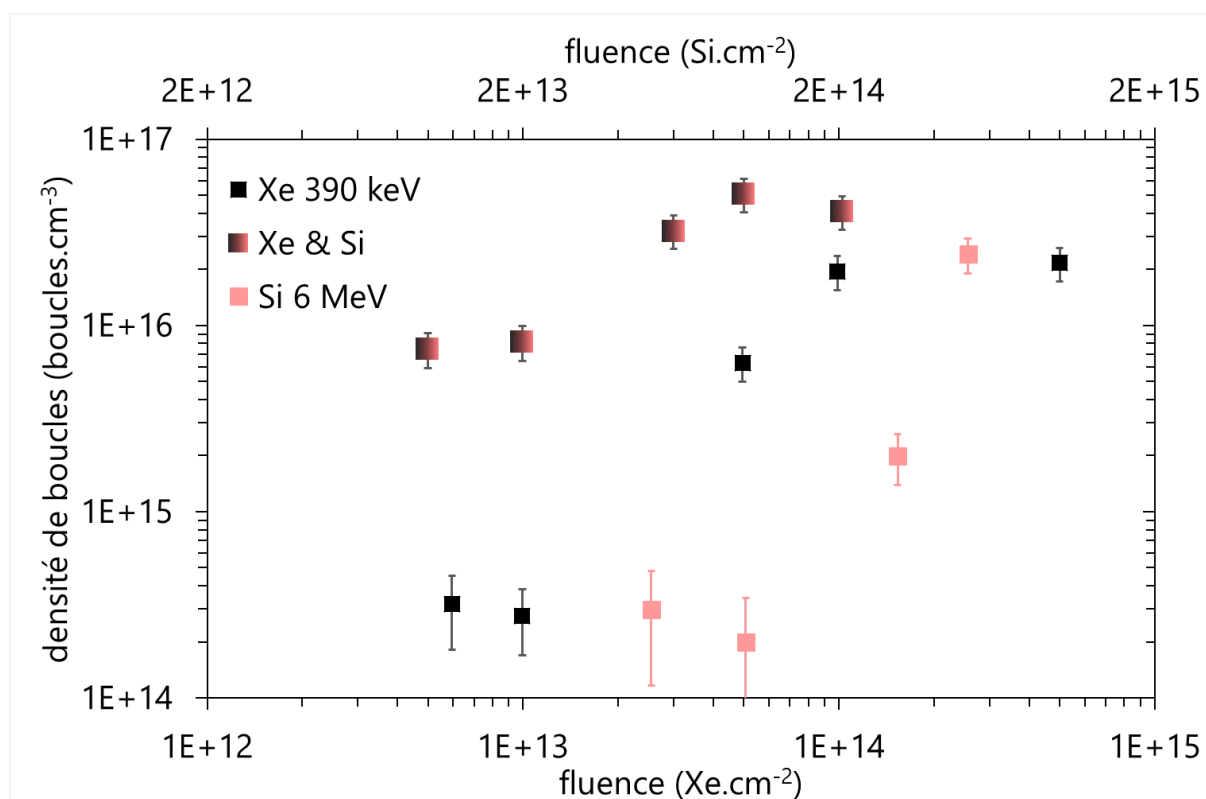


Figure 5-15 : Evolution de la densité des boucles de dislocation lors d'une irradiation avec des ions Xe de 390 keV, avec des ions Si de 6 MeV et simultanément avec les ions Xe et Si, en fonction de la fluence.

L'évolution de la densité de boucles de dislocation avec l'augmentation de la fluence dans le cas de l'irradiation simultanée est similaire à celle des irradiations simple faisceau : (1) de petites boucles se forment dès les premiers déplacements par atomes, (2) la densité des boucles augmente, (3) une saturation de la densité est atteinte et les boucles commencent à grossir (les fluences ne sont pas assez élevées pour observer cette dernière étape pour l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV, mais nous pouvons raisonnablement supposer que cela sera le cas).

Pour l'irradiation en simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV, comme pour l'irradiation simultanée Xe&Si, les premières boucles de dislocation apparaissent dès les premières secondes d'irradiation. Par la suite, leur nombre augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale autour de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cependant, des différences sont observées entre les deux conditions d'irradiations. Il semblerait que pour l'irradiation simultanée, les boucles apparaissent à fluence un peu plus basse. Ainsi à une fluence de $5 \times 10^{12} \text{ Xe.cm}^{-2}$, la densité des boucles dans le cas de l'irradiation simultanée est jusqu'à 40 fois supérieure à celle de l'irradiation en simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV. La densité de boucles lors de l'irradiation simultanée n'est pas égale à la somme des densités de boucles obtenues dans le cas des irradiations simple faisceau avec des ions Si et des ions Xe, ce qui met en évidence un effet qui n'est pas le simple

cumul des boucles induites dans les 2 cas. La nucléation des boucles semble donc être bien plus rapide dans le cas de l'irradiation simultanée.

La densité de boucles lors de l'irradiation simultanée semble également saturer à une fluence de 5×10^{13} Xe.cm⁻² (et 1×10^{14} Si.cm⁻²). Cette stabilisation apparaît donc à une fluence plus faible que dans le cas de l'irradiation simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV (fluence de 1×10^{14} Xe.cm⁻²) et avec des ions Si de 6 MeV (fluence non atteinte lors de l'irradiation).

L'évolution de la distribution en taille des boucles avec la fluence lors de l'irradiation simultanée est donnée à la Figure 5-16.

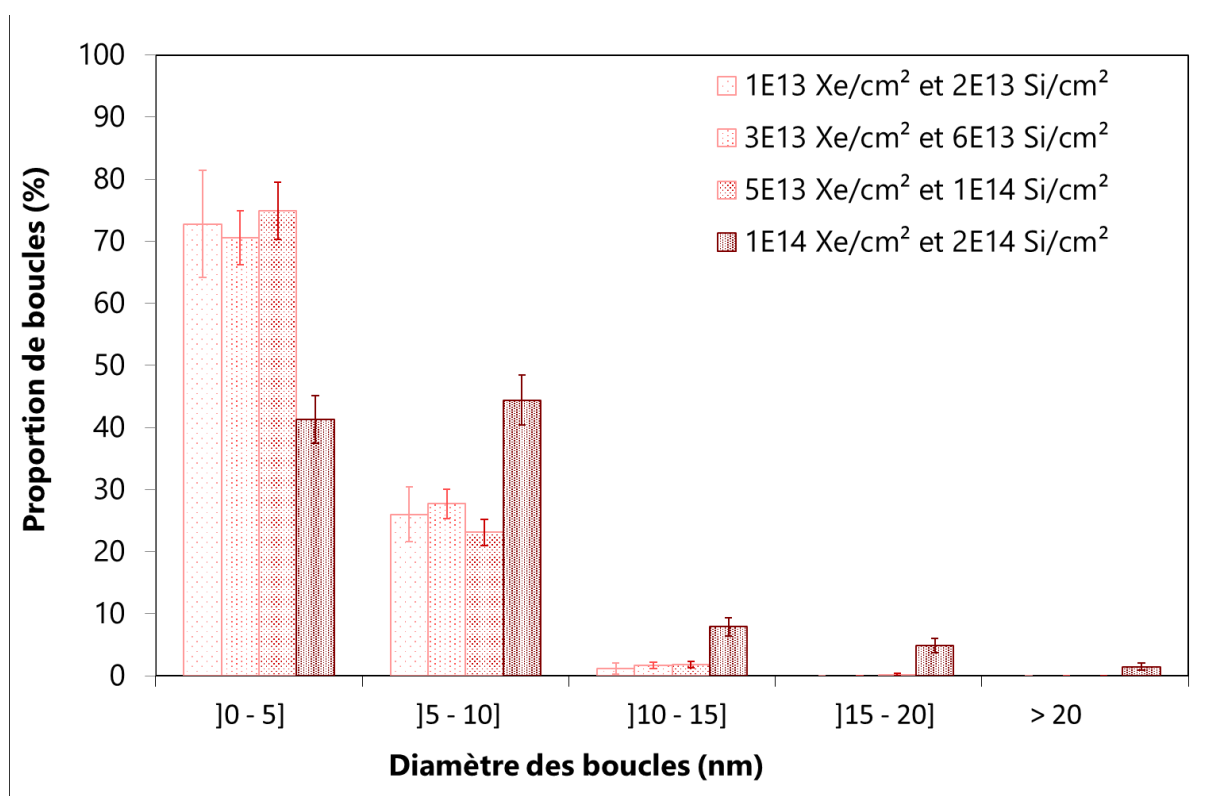


Figure 5-16 : Distribution en taille des boucles de dislocation induites par une irradiation simultanée Xe&Si dans le dioxyde d'uranium au cours de l'irradiation à différentes fluences.

Jusqu'à une fluence de 5×10^{13} Xe.cm⁻², la majorité des boucles (> 70 %) possède une taille inférieure à 5 nm. Les proportions des boucles de taille supérieure à 5 nm évoluent peu. Entre les fluences égales à 5×10^{13} et 1×10^{14} Xe.cm⁻², la proportion de boucles de taille inférieure à 5 nm diminue de presque un facteur 2 (de plus de 70% pour les fluences précédentes, elles ne représentent plus que ~ 40 % des boucles de dislocation à cette fluence) au profit de l'augmentation de la proportion des boucles dans l'intervalle]10-15] nm et de l'apparition de deux nouvelles classes de taille de boucles (intervalle]15-20] nm et taille >20 nm). Les boucles de dislocation formées ont donc, dans cette gamme de fluence, commencé à grossir.

Ainsi, dans le cas de l'irradiation simultanée, les boucles de dislocation apparaissent un peu avant la fluence de $5 \times 10^{12} \text{ Xe.cm}^{-2}$ et augmentent en densité jusqu'à la fluence $5 \times 10^{13} \text{ Xe.cm}^{-2}$. A partir de cette fluence, la densité se stabilise au profit du grossissement des boucles. La nucléation et le grossissement des boucles se produisent pour des fluences en Xe plus faibles que celles de l'irradiation en simple faisceau correspondante.

En conclusion, l'évolution des boucles de dislocation a été comparée, soit dans le cas d'une irradiation séquentielle, soit dans le cas d'une irradiation simultanée, aux irradiations conduites en simple faisceau correspondantes. L'irradiation avec des ions Si de 6 MeV d'un échantillon pré-irradié avec des ions Xe de 390 keV ne modifie pas les distributions des défauts étendus en termes de densité et de taille tandis qu'un changement significatif de la cinétique d'évolution de la microstructure est observé dans le cas de l'irradiation simultanée. En effet, dès les premières fluences, nous avons remarqué que la densité des boucles observées dans le cas de l'irradiation simultanée était supérieure à celles de l'irradiation en simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV, ce qui entraîne une saturation plus rapide de la densité et un grossissement plus important des boucles pour de plus faibles fluences.

4. Discussion

Les cinétiques d'évolution des défauts ponctuels et étendus ont été suivies respectivement par spectroscopie Raman et par MET.

Pour toutes les conditions d'irradiation en spectroscopie Raman, l'aire normalisée de la bande LO augmente dès le début de l'irradiation et se stabilise. Ce paramètre est lié à la quantité de défauts ponctuels. La stabilisation du signal à partir d'un certain niveau d'endommagement peut donc avoir deux origines :

- soit la stabilisation est liée à une limite de la mesure : au-delà de ce seuil, l'évolution des défauts ponctuels ne peut plus être caractérisée par cette technique,
- soit elle est associée à la formation d'un autre type de défauts.

Comme les valeurs de S_e dans le cas des irradiations simultanées sont trop différentes entre les expériences suivies au MET et en Raman, seule la cinétique Raman de l'irradiation simple faisceau favorisant l'endommagement nucléaire (ions I de 900 keV) peut directement être comparée avec les observations MET *in situ* réalisées lors de l'irradiation avec des ions Xe de 390 keV (Figure 5-17).

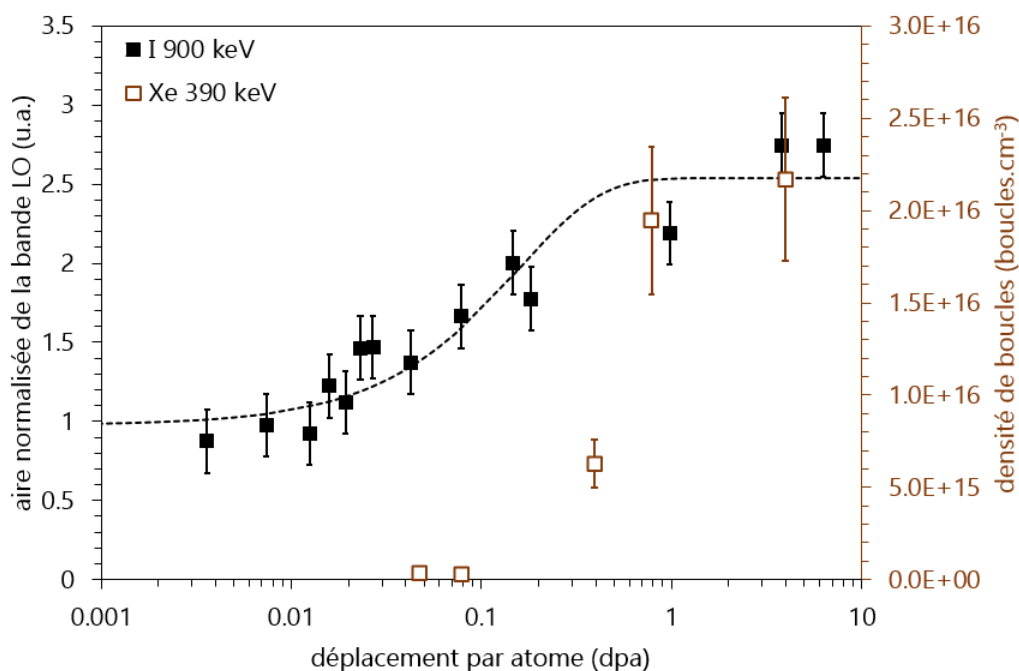


Figure 5-17 : Évolution de l'aire normalisée de la bande LO obtenue en spectroscopie Raman sur l'échantillon irradié avec des ions I de 900 keV et de la densité de boucles de dislocation obtenue en MET sur l'échantillon irradié avec des ions Xe de 390 keV.

Dans le cas de l'irradiation avec des ions I de 900 keV, l'aire de la bande LO augmente dès 4×10^{-3} dpa. Entre 0,8 et 3,8 dpa, cette dernière se stabilise et n'évolue plus. En comparaison, dans le cas de l'irradiation avec des ions Xe de 390 keV, les premières boucles de dislocations apparaissent dès 0,07 dpa à une densité de $\sim 10^{14}$ boucles.cm⁻³. La densité de ces dernières augmente jusqu'à 0,7 dpa où elle se stabilise en faveur

du grossissement des boucles. A partir de ~ 7 dpa, les boucles interagissent par recouvrement géométrique et commencent à se transformer en lignes de dislocation. Nous observons donc que (1) l'aire de la bande LO augmente avant la formation des premières boucles, (2) la stabilisation de l'aire normalisée de la bande LO intervient lorsque les boucles apparaissent en grand nombre et/ou commencent à grossir et (3) le grossissement des boucles et leur transformation en lignes n'induisent pas d'évolution des spectres Raman. Par conséquent, la stabilisation de l'aire de la bande LO serait concomitante du moment où les défauts ponctuels et les petits amas, directement formés dans les cascades de déplacements atomiques, participent à la formation de boucles observables au MET et à leur grossissement. Cependant, cette comparaison ne permet pas à elle seule de statuer sur le rôle des interstitiels ou des lacunes sur le signal mesuré en spectroscopie Raman (cf paragraphe 4.3.1. du Chapitre 2).

Lors des irradiations en double faisceau, l'aire normalisée de la bande LO commence à augmenter à des fluences plus faibles que lors de l'irradiation en simple faisceau correspondante (Figure 5-6). Ceci implique que l'évolution des défauts ponctuels est plus rapide en double qu'en simple faisceau. Par ailleurs, le signal Raman obtenu lors de l'irradiation simultanée réalisée avec le S_e le plus élevé (I&Fe) commence à augmenter avant celui obtenu avec le S_e intermédiaire (I&Ar). Le signal Raman évolue ainsi d'autant plus rapidement que le taux d'excitation électronique est élevé.

De plus, nous avons observé que la valeur à saturation des défauts ponctuels induits par les collisions nucléaires des ions I de 900 keV diminue avec l'augmentation du taux d'excitation électronique (de 6,8 à 10,8 keV.nm⁻¹) lors des irradiations simultanées. La quantité de défauts ponctuels libre semble donc diminuer avec le S_e . Notons que les différences entre les données à saturation observées dans ce chapitre (mesures *in situ*) dans le cas des irradiations I, I&Ar et I&Fe sont en bon accord avec les valeurs mesurées après l'irradiation dans le Chapitre 4 sur des sections transverses. Dans le Chapitre 4, cette diminution de l'aire de la bande LO lors des irradiation I&Ar et I&Fe a été corrélée à une transformation des boucles en lignes de dislocation à une fluence plus faible que lors de l'irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV. Par calculs selon le modèle iTS, nous avons estimé que l'augmentation locale de la température sur le passage des ions Ar ou Fe (S_e égaux à 6,8 et 10,8 keV.nm⁻¹, respectivement) entraînait une mobilité accrue des défauts ponctuels, contribuant par conséquent plus efficacement au grossissement des boucles et à leur transformation en lignes ce qui diminue la densité de boucles observées.

En parallèle, pour une plus faible valeur de S_e (Si 6 MeV – $S_e \approx 5,2$ keV.nm⁻¹ sur 100 nm), l'étude par MET *in situ* a montré que le dépôt d'énergie électronique, induit sur le passage des ions Si de 6 MeV, participe à l'augmentation de la densité des boucles de

dislocation produites par les ions Xe de 390 keV en début d'irradiation. Afin de comparer cette augmentation locale de la température induite par le S_e et une irradiation en température, la Figure 5-18 compare les résultats de l'irradiation simultanée Xe&Si avec des irradiations réalisées avec des ions Xe de 390 keV à 25 et 600 °C.

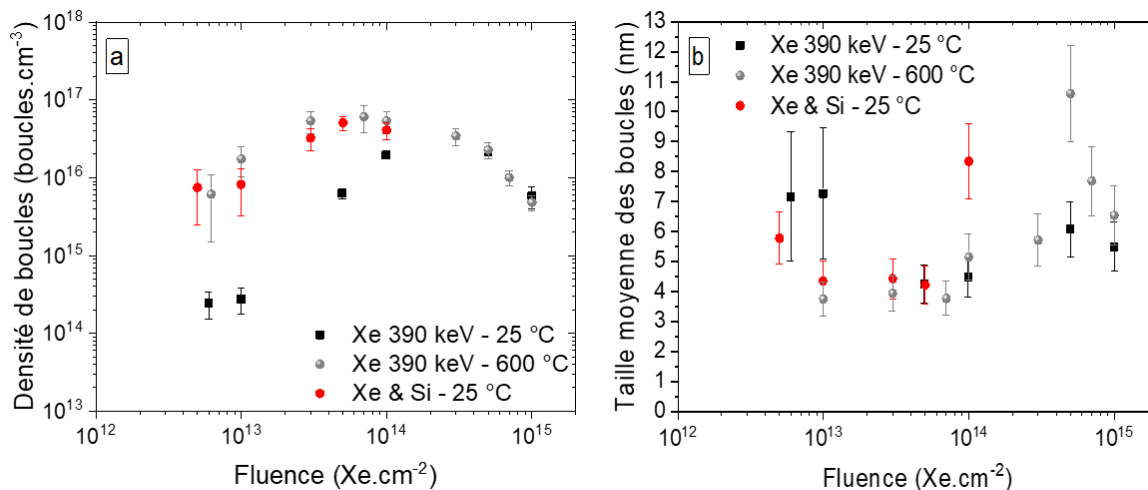


Figure 5-18 : Evolution de (a) la densité de boucles de dislocation en fonction de la fluence pour une irradiation Xe 390 keV à 25 °C, Xe&Si à 25 °C et Xe 390 keV à 600 °C avec un vecteur de diffraction selon la direction $\langle 111 \rangle$ [58] et (b) de la taille moyenne des boucles.

Nous pouvons remarquer que les densités mesurées dans le cadre de l'irradiation Xe&Si à 25°C correspondent, aux incertitudes de mesures près, aux densités obtenues pour une irradiation simple faisceau Xe 390 keV à 600 °C. De la même façon que ce qui a été observé lors de l'irradiation simultanée Xe&Si à 25°C, la saturation de la densité de boucles intervient pour un niveau d'endommagement plus faible pour cette irradiation en température que pour la même irradiation à température ambiante. En revanche, les boucles observées dans le cas de l'irradiation simultanée Xe&Si commencent à grossir dès 1×10^{14} Xe.cm⁻², alors que celles observées lors des irradiations simple faisceau avec des ions Xe à 25°C ou 600 °C ne grossissent qu'à partir de 5×10^{14} Xe.cm⁻². Le grossissement des boucles semble donc intervenir à une fluence encore plus basse pour l'irradiation Xe&Si comparativement aux irradiations simple faisceau à 25 et 600 °C (Figure 5-18(b)).

En comparant ces deux études MET et Raman, nous pouvons raisonnablement supposer que le dépôt d'énergie électronique semble diminuer la fluence à partir de laquelle les défauts ponctuels s'agglomèrent. Ces derniers, rendus mobiles suite à l'élévation de la température lors du dépôt d'énergie électronique, entraînent une réorganisation plus rapide de la microstructure en participant plus efficacement à la formation des boucles de dislocation et par la suite, à leur grossissement. Cet effet est d'autant plus efficace que le taux d'excitation électronique est élevé.

Le type de défauts (ponctuels, étendus) qui interagit avec les excitations électroniques semble également être un paramètre clef dans l'évolution de la microstructure. La comparaison des cinétiques entre irradiation séquentielle et simultanée permet d'avoir des informations sur cet aspect.

Dans le cas de l'irradiation séquentielle, la pré-irradiation avec des ions Xe à une fluence de $5 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ a engendré la formation de boucles de dislocation de taille moyenne d'environ 7 nm à une densité de $\sim 2 \times 10^{16} \text{ boucles.cm}^{-3}$. Dès le début de l'irradiation, le faisceau d'ions Si de 6 MeV interagit donc avec cette microstructure fortement endommagée. L'apport d'énergie du faisceau d'ions Si de 6 MeV ($S_e \approx 5,2 \text{ keV.nm}^{-1}$) ne semble pas être suffisant pour avoir un effet notable sur les défauts générés par les ions Xe de 390 keV qui sont susceptibles d'être présents en trop grand nombre et/ou de trop grande taille. En revanche, lors de l'irradiation séquentielle avec le S_e le plus élevé ($10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) sur une microstructure équivalente (*cf* Chapitre 3), nous avons constaté un grossissement des boucles de dislocation. Ces deux observations montrent que l'effet de l'irradiation séquentielle dépend également du taux d'excitation électronique déposé. Les boucles de dislocation de taille supérieure à 5 nm semblent donc être affectées par les excitations électroniques à partir d'un S_e seuil compris entre 5,2 et $10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$.

En revanche, lors de l'irradiation simultanée, les deux faisceaux d'ions sont envoyés en même temps sur l' UO_2 . Comme il est très peu probable que les deux faisceaux interagissent exactement en même temps sur la même zone de l'échantillon (condition de simultanéité spatiale et temporelle), l'irradiation simultanée peut être considérée comme une succession de multiples irradiations séquentielles. Au début, le dommage généré par l'irradiation avec des ions Xe est très faible (vraisemblablement des défauts ponctuels et des petits amas non observables au MET) lorsque les ions Si interagissent avec ce dernier. Les interactions électroniques apportent alors assez d'énergie pour avoir un effet sur l'évolution de ce faible dommage : en favorisant la recombinaison des défauts ponctuels et/ou la formation d'amas de défauts plus gros. Cette étape accélère la nucléation des boucles. Ensuite, les boucles de dislocation ainsi créées grossissent en absorbant les nouveaux interstitiels, formés en continu par l'ion basse énergie et toujours rendus plus mobiles par l'apport d'énergie du faisceau d'ions favorisant le dépôt d'énergie électronique. Cette étape favorise le grossissement des boucles présentes dans l'échantillon. Seule une fluence limitée ($1 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ et $2 \times 10^{14} \text{ Si.cm}^{-2}$) a pu être atteinte lors des analyses MET *in situ*. Des fluences plus élevées ont été étudiées pour les irradiations simultanées (I&Ar et I&Fe) à des S_e plus élevés (6,8 et $10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$, respectivement) et des déplacements par atome moyens sur la zone sondée équivalents de l'irradiation simultanée Xe&Si. Les observations MET des lames FIB ont montré que les boucles ont déjà interagi entre elles et ont formé des lignes de dislocation (*cf* Chapitres 3 et 4).

Par conséquent, afin de rendre l'effet couplé le plus efficace possible, il est nécessaire de combiner un taux d'excitation électronique suffisant pour activer la diffusion des défauts ponctuels et un état de pré-endommagement suffisamment faible pour favoriser la recombinaison et la migration des défauts ponctuels.

Toutes les irradiations simultanées effectuées pendant ce travail de thèse ont permis de mettre en évidence un effet compétitif entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique. Une étude pour des valeurs de S_e plus faibles que celles employées dans cette thèse pourrait permettre d'étudier un possible seuil pour cet effet couplé. Il pourrait également être intéressant de réaliser des irradiations multi-séquentielles (plusieurs alternances des deux faisceaux) pour étudier un possible seuil pour l'état de pré-endommagement à partir duquel un S_e donné n'a plus d'impact sur la microstructure.

Enfin, nous pouvons imaginer qu'à partir d'un certain dépôt d'énergie, il pourrait à l'inverse y avoir une dissolution importante des boucles sous le passage des ions énergétiques et/ou un recuit des défauts ponctuels plus important. Cela ralentirait la cinétique d'évolution des défauts étendus, comme observé dans le tungstène sous irradiation [154] ou lorsque la température d'irradiation dépasse 1000°C pour l' UO_2 [78]. Il serait donc également intéressant d'étudier des S_e plus grands que ceux employés dans cette thèse.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'évolution en fonction de la fluence des défauts étendus par le biais d'observations MET, d'une part, et des défauts ponctuels via des caractérisations en spectroscopie Raman, d'autre part. Afin de comprendre les mécanismes d'évolution mis en jeu lorsque les effets des pertes d'énergie électronique et nucléaire sont concomitants, nous avons d'abord étudié l'évolution des défauts lors d'irradiations simple faisceau (favorisant les pertes d'énergie électronique ou nucléaire), puis nous nous sommes intéressés aux évolutions se produisant au cours d'irradiations simultanées.

Le suivi des irradiations en spectroscopie Raman a permis d'étudier l'évolution des défauts ponctuels. L'endommagement nucléaire est principalement responsable de l'augmentation de l'aire normalisée de la bande LO par rapport à l'endommagement électronique (profondeur de pénétration laser $\sim 1 \mu\text{m}$). Nous avons montré que l'effet sur le spectre Raman de l' UO_2 était maximal lors d'une irradiation simple faisceau avec des ions I de 900 keV. Lors des irradiations simple faisceau avec des ions Fe de 27 MeV et avec des ions Ar de 14 MeV, nous avons pu mettre en évidence que l'aire normalisée de la bande LO est d'autant plus faible que la valeur du pouvoir d'arrêt électronique est élevée. De plus, seule une faible variation de la largeur de la bande T_{2g} est observée lors de ces irradiations haute énergie. L'irradiation avec des ions I de 900 keV nous a ensuite servi de référence pour les irradiations simultanées I&Fe et I&Ar afin de comprendre l'effet conjoint des pertes d'énergie nucléaire et électronique. Nous avons constaté que la largeur de la bande T_{2g} évolue peu au cours de ces irradiations simultanées. Un faible effet de la valeur des pertes d'énergie électronique a été mis en exergue. En revanche, l'aire normalisée de la bande LO évolue de façon plus nette : la stabilisation intervient à des fluences plus faibles que lors de l'irradiation simple faisceau I et la diminution de ce paramètre à saturation est exacerbée avec l'augmentation des pertes d'énergie électronique. Ces différences semblent être en accord avec l'augmentation locale de la température, estimée par le modèle iTS, qui est d'autant plus importante que le dépôt d'énergie électronique est élevé. Les défauts ponctuels sont alors d'autant plus mobiles que le S_e est élevé.

Les irradiations caractérisées en MET *in situ* nous ont permis de suivre l'évolution des boucles de dislocation en termes de densité et de taille. Les mécanismes d'évolution de ces défauts étendus sous l'effet des pertes d'énergie nucléaire ont été étudiés par le biais d'une irradiation simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV, toujours à 25°C. Avec l'augmentation de la fluence d'irradiation, des boucles de dislocation apparaissent et augmentent en nombre (1), puis leur densité se stabilise et ces dernières grossissent (2), en bon accord avec les irradiations aux ions de faible énergie précédemment réalisées [56, 57, 75]. L'effet des pertes d'énergie électronique a été

étudié par le biais d'une irradiation simple faisceau avec des ions Si de 6 MeV. Nous avons notamment observé qu'une fluence élevée (qui correspond néanmoins à un faible niveau de dpa) est nécessaire dans le cas de l'irradiation avec des ions Si de 6 MeV pour former des boucles de dislocation à une densité significative. L'effet simultané des pertes d'énergie nucléaire et électronique a été mis en évidence par le biais d'irradiations simultanée Si&Xe et séquentielle Xe puis Si. Il a ainsi été observé que, lors d'une irradiation séquentielle, les pertes d'énergie électronique du faisceau d'ions Si de 6 MeV n'ont pas d'effet visible sur la microstructure fortement pré-endommagée avec des ions Xe de 390 keV. Aucune évolution microstructurale n'a pu être mise en évidence dans ce cas, ni en termes de densité de boucles de dislocation, ni en termes de taille. Au contraire, lors de l'irradiation séquentielle I + Fe ($S_e \approx 10,8$ keV.nm⁻¹), présentée au Chapitre 3, nous avons observé un grossissement des boucles de dislocation engendrées par la pré-irradiation avec des ions I de 900 keV sur le passage des ions Fe (S_e le plus élevé). Ces deux observations montrent que, pour un niveau d'endommagement initial donné, l'effet de l'irradiation séquentielle dépend du taux d'excitation électronique déposé et est observé à partir d'un S_e « seuil » compris entre 5,2 et 10,8 keV.nm⁻¹.

A contrario, l'irradiation simultanée permet d'accélérer les phénomènes (1) et (2) observés précédemment dans les conditions d'irradiation simple faisceau. Ces derniers interviennent à des fluences plus faibles que dans le cas de l'irradiation simple faisceau avec des ions Xe de 390 keV. Par conséquent, nous avons pu mettre en évidence que le dépôt d'énergie électronique modifie la cinétique d'évolution des défauts étendus.

En conclusion, les caractérisations *in situ* de la microstructure d'UO₂ nous ont permis de suivre l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire en fonction de la fluence. Lors d'irradiations simultanées, tandis que les observations MET ont montré une formation et un grossissement accrus des boucles de dislocation, les caractérisations Raman mettent en évidence une diminution de la quantité de défauts ponctuels. Ces observations confirment les mécanismes proposés au Chapitre 3 : l'augmentation de la température sur le passage des ions de plus « haute » énergie permet de rendre mobiles les défauts ponctuels engendrés principalement par les ions de plus « basse » énergie. Ces derniers se recombinent avec les lacunes, forment de nouveaux amas de défauts ou migrent vers les boucles de dislocation par lesquelles ils sont absorbés. Cette diffusion d'interstitiels vers les boucles participe à leur rapide grossissement. De cette façon, la quantité de défauts ponctuels sondée diminue (aire normalisée de la bande LO plus faible en spectroscopie Raman) car ces derniers forment de nouveaux amas de défauts ou enrichissent les boucles existantes. Ces dernières, rendues plus grandes, peuvent alors interagir entre elles par recouvrement géométrique à plus basse fluence, comparativement à l'irradiation simple faisceau correspondante.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les objectifs principaux de cette thèse de doctorat étaient, lors de l'irradiation du dioxyde d'uranium, de comprendre les conséquences de l'interaction entre les excitations électroniques et l'endommagement nucléaire, en termes d'endommagement du solide et de modifications microstructurales, d'appréhender les paramètres physiques à l'origine de ces réorganisations sous faisceau et d'en comprendre les mécanismes sous-jacents.

Dans ce cadre, une étude à effets séparés a été conduite, combinant des irradiations avec des ions en simple et en double faisceau, de façon séquentielle (un faisceau puis l'autre) ou simultanée (les deux faisceaux en même temps). Les irradiations simple faisceau ont servi de référence pour quantifier l'effet de couplage entre les deux faisceaux. Trois techniques de caractérisations (MET, DRX et Spectroscopie Raman) ont été couplées, après ou pendant l'irradiation, afin de caractériser les défauts créés de la façon la plus complète possible.

Les résultats de nos travaux démontent sans ambiguïté l'existence d'un couplage entre perte d'énergie nucléaire et perte d'énergie électronique, i.e. les effets du ralentissement électronique entre en compétition avec l'endommagement créé par collisions balistiques et en diminue les effets.

L'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire a été caractérisé en fonction :

- du niveau d'endommagement initial des pastilles avec une microstructure présentant, soit des défauts étendus de type boucles de dislocation, soit uniquement des défauts ponctuels et des amas de défauts,
- du taux d'excitation électronique en variant l'énergie du deuxième projectile lors des irradiations simultanées.

L'influence de la valeur du taux d'excitation électronique S_e a été étudiée lors d'irradiations double faisceau en mode séquentiel sur une microstructure fortement pré-endommagée. Nous avons montré que l'irradiation d'une microstructure composée de nombreuses boucles de dislocation avec un S_e faible ($5,2 \text{ keV.nm}^{-1}$ - ions Si de 6 MeV) semble sans effet sur celle-ci, alors que la densité de boucles de dislocation diminue et leur taille augmente avec un S_e élevé ($10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$ - ions Fe

de 27 MeV). A partir de ces observations, un seuil en S_e , compris entre 5,2 et 10,8 keV.nm^{-1} , a été mis en évidence pour observer l'évolution d'une microstructure pré-endommagée sous l'effet des excitations électroniques lors d'irradiations séquentielles. De plus, afin d'étudier l'effet du S_e à niveau de pré-endommagement plus faible, des irradiations double faisceau en mode simultané ont été réalisées. En effet, comme la probabilité de recouvrement spatial et temporel des deux faisceaux utilisés est presque nulle, l'irradiation simultanée peut être décrite comme une succession d'irradiations séquentielles avec de faibles incréments de fluence. Les microstructures observées sont alors complètement différentes de celles obtenues lors des irradiations simple faisceau et séquentielles. En effet, pour l'irradiation simultanée, des défauts ponctuels et des défauts étendus de type boucles de dislocation sont formés à une fluence plus faible que pour l'irradiation simple faisceau correspondante. La formation des défauts (ponctuels ou étendus) survient *a priori* à des fluences d'autant plus faibles que le S_e du second projectile est élevé. Par ailleurs, l'évolution des défauts se produit de la même manière indépendamment des conditions d'irradiation (simple faisceau et simultanée) : (i) augmentation et stabilisation des défauts ponctuels et (ii) augmentation de la densité des boucles de dislocation, suivie de leur grossissement et éventuellement, de leur transformation en lignes. Cependant, la saturation de la densité de boucles de dislocation et le grossissement de ces dernières interviennent pour des fluences plus basses lors de l'irradiation simultanée comparativement à l'irradiation simple faisceau correspondante. La valeur à saturation du signal Raman est également plus faible lors des irradiations simultanées, indiquant une moindre quantité de défauts ponctuels sondés par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante.

En outre, nous avons observé au MET une augmentation de la densité des boucles de dislocation pour le S_e le plus faible ($4,9 \text{ keV.nm}^{-1}$) et une diminution de cette densité couplée à une transformation des boucles en lignes de dislocation aux valeurs intermédiaires de S_e ($6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$) et à la plus élevée réalisée dans cette thèse ($10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$). Ainsi, pour ce niveau d'endommagement, le seuil en S_e de la transformation des boucles en lignes est compris entre $4,9$ et $6,8 \text{ keV.nm}^{-1}$. Par ailleurs, avec l'augmentation du S_e , moins de défauts ponctuels sont sondés en spectroscopie Raman et une déformation élastique résiduelle plus faible est observée. Ces observations montrent qu'une valeur plus élevée de S_e lors des irradiations simultanées entraîne des défauts ponctuels en moindre nombre et un grossissement plus important des boucles de dislocations par rapport à l'irradiation simple faisceau correspondante. Enfin, avec l'augmentation du S_e , une déformation élastique résiduelle plus faible est observée, en bon accord avec les microstructures observées, et mettant en évidence l'importance de cet effet de couplage.

Pour finir, pour un S_e fixe, cet effet de couplage est plus important lors des irradiations simultanées que séquentielles. Cela met en évidence que le S_e interagit préférentiellement avec les défauts ponctuels.

En complément des expériences, des calculs selon le modèle de la pointe thermique (iTS) ont été effectués pour estimer le dépôt local d'énergie sur le passage des ions favorisant les pertes d'énergie électronique. Ils ont notamment montré que l'augmentation du S_e entraîne un dépôt d'énergie plus important sur une durée plus longue et un rayon d'action plus conséquent. Ainsi, pour une énergie déposée fixée à $0,3 \text{ eV}\cdot\text{at}^{-1}$, alors que le S_e le plus faible ($4,9 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$) ne génère que quelques vibrations atomiques (0,8 ps) sur un petit rayon ($< 2,8 \text{ nm}$), le S_e le plus élevé ($10,8 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$) génère quelques centaines de vibrations atomiques (6 ps) sur un rayon plus important ($< 5,2 \text{ nm}$). Par conséquent, l'augmentation de la température locale le long de la trajectoire du projectile, liée aux excitations électroniques, permet à fort taux d'excitation électronique d'augmenter la mobilité des défauts ponctuels induits majoritairement par les interactions nucléaires. Ces derniers se recombinent entre eux, forment de nouveaux amas ou migrent vers les boucles de dislocation par lesquelles ils sont absorbés. Cette diffusion accrue participe donc au grossissement des boucles ainsi qu'à leur transformation en lignes. Ces évolutions sont d'autant plus facilitées à grande valeur de S_e , ce qui conduit, à niveau d'endommagement nucléaire identique, à des microstructures différentes selon le taux d'excitation électronique.

Ce travail de thèse ouvre également de nombreuses perspectives. Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence du S_e sur les pertes d'énergie nucléaire en faisant varier deux paramètres : le taux d'excitation électronique et l'endommagement initial. Afin compléter cette description de l'évolution de l' UO_2 sous irradiation, plusieurs directions de recherche prometteuses se dégagent :

- Meilleure appréhension des microstructures étudiées. Dans ce but, des analyses de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS/C) et/ou des analyses par spectroscopie d'annihilation des positions (PAS) pourraient être réalisées. Ainsi, il serait possible, en RBS/C, de déterminer l'influence du dépôt d'énergie électronique sur la distribution en profondeur de la fraction d'atomes déplacés et sur les distorsions des rangées atomiques. En PAS, des informations sur le comportement des défauts de type lacunaire en fonction du taux d'excitation électronique sont accessibles. Par ailleurs, les différentes orientations cristallographiques majeures des monocristaux caractérisés en RBS/C (à savoir, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$) pourraient nous renseigner sur le comportement des atomes selon les différents plans cristallographiques.
- Étude d'un possible effet seuil :

- Sur la transformation des boucles en lignes de dislocation en caractérisant par MET, DRX et Raman des échantillons (vierge ou présentant différents états de pré-endommagement) irradiés sur la ligne IRRSUD de la plateforme GANIL avec des ions Xe de 92 MeV ($S_e \approx 23 \text{ keV.nm}^{-1}$). Nous pourrions ainsi déterminer les évolutions microstructurales générées par un S_e plus élevé que $10,8 \text{ keV.nm}^{-1}$ (celui des ions Fe de 27 MeV), dans le régime de formation des traces.
 - Sur le niveau de pré-endommagement comportant de nombreuses petites boucles en effectuant des irradiations séquentielles avec les ions Ar de 14 MeV ou Si de 8,3 MeV sur un échantillon pré-endommagé par des ions I de 900 keV,
 - Sur un faible niveau de pré-endommagement en réalisant des irradiations simultanées avec des ions maximisant les pertes d'énergie électronique et possédant un S_e inférieur à 5 keV.nm^{-1} . Par exemple, une irradiation simultanée avec des ions I de 900 keV et des ions O de 18 MeV ($S_e \approx 3,2 \text{ keV.nm}^{-1}$) pourrait être réalisée avec les accélérateurs Épiméthée (O 18 MeV) et Japet (I 900 keV) de la plateforme JANNuS de Saclay.
- Étude de l'influence de la température sur l'effet couplé du dépôt d'énergie électronique sur l'endommagement nucléaire. Ces effets sont très mal connus. Ainsi, des irradiations simultanées en faisant varier la température (de $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) devraient être envisagées dans le futur.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les perspectives proposées, permettront de décrire, de manière approfondie, les effets de couplage entre les deux modes de ralentissement des particules chargées dans la matière et, d'une manière plus générale, d'améliorer la compréhension du comportement du dioxyde d'uranium en réacteur.

REFERENCES

- [1] CEA, « Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire électrogène », *CEA/Découvrir & Comprendre*, (2015). .
- [2] D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, et M. Brykin, « Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, 342 n° 1-3 (2005) 148-163.
- [3] Direction de l'énergie nucléaire, « Les combustibles nucléaires ». Jean-François Parisot, (2008).
- [4] H. Bailly, « *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides* » Eyrolles. Paris (1996).
- [5] D. Staicu, « Thermal Properties of Irradiated UO₂ and MOX☆ », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier (2020).
- [6] B. Willis, « Neutron Diffraction Studies of Actinide Oxides .1. Uranium Dioxide and Thorium Dioxide at Room Temperature », *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.*, 274 n° 1356 (1963) 122-+.
- [7] B. Belbéoch, « *Nouveau Traité de chimie minérale - Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène* » Ed. Masson et Cie. (1961).
- [8] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, « Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, 459 (2015) 135-142.
- [9] D. R. Olander, « *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements* ». Technical Information Center, Office of Public Affairs, Energy Research and Development Administration (1976).
- [10] M. Freyss, T. Petit, et J. P. Crocombette, « Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation », *J. Nucl. Mater.*, 347 n° 1-2 (2005) 44-51.
- [11] P. Bonche, « *Le nucléaire expliqué par des physiciens / ouvrage collectif dirigé par Paul Bonche, ... ; coordonné par Jean-Marc Cavedon, Etienne Klein, Philippe Leconte... [et al.]; avec les contributions de Bernard Bonin, Alain Boudard, Yves Cassagnou... [et al.]* ». EDP sciences (2002).
- [12] « *Physics of Uranium and Nuclear Energy - World Nuclear Association* ». .
- [13] J. Fowler et L. Rosen, « Energy Distribution of the Fragments Resulting from the Fission of U-235 and Th-232 by Slow and by Fast Neutrons », *Physical Review*, 72 n° 10 (1947) 926-930.
- [14] C. Lemaignan, « *Science des Matériaux pour le Nucléaire* » EDP Sciences. (2004).

- [15] M. Beauvy, G. Berthoud, M. Defranceschi, G. Ducros, Y. Guerin, Y. Limoge, et C. Madic, « *Les combustibles nucléaires* » Groupe Moniteur. CEA Saclay: E-Den (2008).
- [16] I. Greenquist, M. R. Tonks, et Y. Zhang, « Review of sintering and densification in nuclear fuels: Physical mechanisms, experimental results, and computational models », *J. Nucl. Mater.*, 507 (2018) 381-395.
- [17] R. M. Cornell, « An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, 38 n° 3 (1971) 319-328.
- [18] S. Kashibe, K. Une, et K. Nogita, « Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO₂ fuels with burnup of 6–83 GWd/t », *Journal of Nuclear Materials*, 206 n° 1 (1993) 22-34.
- [19] K. Nogita et K. Une, « Irradiation-induced recrystallization in high burnup UO₂ fuel », *Journal of Nuclear Materials*, 226 n° 3 (1995) 302-310.
- [20] K. Nogita et K. Une, « High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO₂ fuels », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 n° 1 (1998) 481-486.
- [21] T. Sonoda, M. Kinoshita, I. L. F. Ray, T. Wiss, H. Thiele, D. Pellottiero, V. V. Rondinella, et H. Matzke, « Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO₂ disk fuel », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 191 (2002) 622-628.
- [22] A. Michel, « Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles », Université de Caen, (2011).
- [23] S. T. Murphy, E. E. Jay, et R. W. Grimes, « Pipe diffusion at dislocations in UO₂ », *J. Nucl. Mater.*, 447 n° 1-3 (2014) 143-149.
- [24] S. T. Murphy, P. Fossati, et R. W. Grimes, « Xe diffusion and bubble nucleation around edge dislocations in UO₂ », *Journal of Nuclear Materials*, 466 (2015) 634-637.
- [25] J. Noirot, J. Lamontagne, N. Nakae, T. Kitagawa, Y. Kosaka, et T. Tverberg, « Heterogeneous UO₂ fuel irradiated up to a high burn-up: Investigation of the HBS and of fission product releases », *Journal of Nuclear Materials*, 442 n° 1 (2013) 309-319.
- [26] J. Noirot, I. Zacharie-Aubrun, et T. Blay, « Focused ion beam–scanning electron microscope examination of high burn-up UO₂ in the center of a pellet », *Nuclear Engineering and Technology*, 50 n° 2 (2018) 259-267.
- [27] K. Nogita et K. Une, « Thermal Recovery of Radiation Defects and Microstructural Change in Irradiated UO₂ Fuels », *J. Nucl. Sci. Technol.*, 30 n° 9 (1993) 900-910.

- [28] I. L. F. Ray, H. Thiele, et H. J. Matzke, « Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup UO₂ », *Journal of Nuclear Materials*, 188 (1992) 90-95.
- [29] J. Noirot, L. Desgranges, et J. Lamontagne, « Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, 372 n° 2 (2008) 318-339.
- [30] D. Klein, W. Baer, et G. Smith, « Spatial Distribution of U-238 Resonance Neutron Capture in Uranium Metal Rods », *Nucl. Sci. Eng.*, 3 n° 6 (1958) 698-706.
- [31] J. Spino et D. Papaioannou, « Lattice parameter changes associated with the rim-structure formation in high burn-up UO₂ fuels by micro X-ray diffraction », *J. Nucl. Mater.*, 281 n° 2-3 (2000) 146-162.
- [32] M. Norgett, M. Robinson, et I. Torrens, « A proposed method of calculating displacement dose rates », *Nuclear Engineering and Design*, n° 33 (1975) 50-54.
- [33] J. Soullard et A. Alamo, « Etude du ralentissement des ions dans une cible diatomique », *Radiation Effects*, 38 n° 3-4 (1978) 133-139.
- [34] T. Wiss, « Radiation Effects in UO₂ », *Comprehensive Nuclear Materials*, 2 (2012) 465-480.
- [35] A. Michel, « Etude de la précipitation de l'hélium dans les combustibles nucléaires UO₂ et (U,Pu)O₂ en condition de stockage », Université d'Aix-Marseille, Cadarache, (2019).
- [36] R. Mohun, L. Desgranges, J. Lechelle, P. Simon, G. Guimbretiere, A. Canizares, F. Duval, C. Jegou, M. Magnin, N. Clavier, N. Dacheux, C. Valot, et R. Vauchy, « Charged defects during alpha-irradiation of actinide oxides as revealed by Raman and luminescence spectroscopy », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 374 (2016) 67-70.
- [37] G. Guimbretiere, L. Desgranges, A. Canizares, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jegou, F. Duval, N. Raimboux, M. R. Ammar, et P. Simon, « Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He²⁺ irradiated UO₂ », *Appl. Phys. Lett.*, 100 n° 25 (2012) 251914.
- [38] L. Desgranges, G. Guimbretiere, P. Simon, F. Duval, A. Canizares, R. Omnee, C. Jegou, et R. Caraballo, « Annealing of the defects observed by Raman spectroscopy in UO₂ irradiated by 25 MeV He²⁺ ions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 327 (2014) 74-77.
- [39] W. Weber, « Ingrowth of Lattice-Defects in Alpha Irradiated UO₂ Single-Crystals », *J. Nucl. Mater.*, 98 n° 1-2 (1981) 206-215.
- [40] W. Weber, « Thermal Recovery of Lattice-Defects in Alpha-Irradiated UO₂ Crystals », *J. Nucl. Mater.*, 114 n° 2-3 (1983) 213-221.
- [41] H. Matzke, O. Meyer, et A. Turos, « Damage Recovery in the U-Sublattice of Ion-Implanted UO₂ Between 5-K and 2000-K », *Radiat. Eff. Defects Solids*, 119 (1991) 885-890.

- [42] H. Matzke, P. G. Lucuta, et T. Wiss, « Swift heavy ion and fission damage effects in UO₂ », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 166 (2000) 920-926.
- [43] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 268 n° 11-12 (2010) 1818-1823.
- [44] H. Bethe, in *Handbuch der Physik*. (1933) 491.
- [45] J. Lindhard et M. Scharff, « Energy Dissipation by Ions in the keV Region », *Phys. Rev.*, 124 n° 1 (1961) 128-130.
- [46] T. Wiss, H. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, et S. Klaumünzer, « Radiation damage in UO₂ by swift heavy ions », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 122 n° 3 (1997) 583-588.
- [47] R. L. Fleischer, P. B. Price, et R. M. Walker, « *Nuclear tracks in solids* ». University of California Press (1975).
- [48] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, et E. Paumier, « Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 166 (2000) 903-912.
- [49] J. Soullard, « Mise en évidence de boucles de dislocation imparfaites dans des échantillons de bioxyde d'uranium irradiés », *Journal of Nuclear Materials*, n° 78 (1978) 125-130.
- [50] C. Meis et A. Chartier, « Calculation of the threshold displacement energies in UO₂ using ionic potentials », *J. Nucl. Mater.*, 341 n° 1 (2005) 25-30.
- [51] G. Kinchin et R. Pease, « The Displacement of Atoms in Solids by Radiation », *Rep. Prog. Phys.*, 18 (1955) 1-51.
- [52] J. Jonnet, P. Van Uffelen, T. Wiss, D. Staicu, B. Remy, et J. Rest, « Growth mechanisms of interstitial loops in alpha-doped UO₂ samples », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 266 n° 12-13 (2008) 3008-3012.
- [53] U. Messerschmidt, « *Dislocation Dynamics During Plastic Deformation* » Springer. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2010).
- [54] « Description Géométrique [Au Cœur des Matériaux Cristallins] », <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM3uc2-2.html>.
- [55] A. Whapham et B. Sheldon, « Radiation damage in uranium dioxide », (1965) 1179.
- [56] L. F. He, J. Pakarinen, M. A. Kirk, J. Gan, A. T. Nelson, X.-M. Bai, A. El-Azab, et T. R. Allen, « Microstructure evolution in Xe-irradiated UO₂ at room temperature », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 330 (2014) 55-60.
- [57] C. Onofri, C. Sabathier, H. Palancher, G. Carlot, S. Miro, Y. Serruys, L. Desgranges, et M. Legros, « Evolution of extended defects in polycrystalline UO₂ under heavy ion irradiation: combined TEM, XRD and Raman study », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 374 (2016) 51-57.

- [58] C. Onofri, « *Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO₂ par microscopie électronique en transmission* ». Toulouse 3 (2016).
- [59] G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, et C. Valot, « A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, 385 n° 2 (2009) 351-357.
- [60] G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, et S. Maillard, « Effect of the cascade energy on defect production in uranium dioxide », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 269 n° 14 (2011) 1727-1730.
- [61] G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, et S. Maillard, « Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 352 (2015) 135-139.
- [62] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, et S. Maillard, « Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide », *Phys. Lett. A*, 374 n° 30 (2010) 3038-3041.
- [63] L. Van Brutzel, A. Chartier, et J. P. Crocombette, « Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO₂ fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations », *Phys. Rev. B*, 78 n° 2 (2008) 024111.
- [64] H. Matzke et A. Turos, « Ion-Implantation Studies of Uo₂ and Un », *J. Nucl. Mater.*, 188 (1992) 285-292.
- [65] A. Turos, H. Matzke, et S. Kwiatkowski, « Recovery stages in UO₂ at low temperatures », *Physical Review Letters*, 65 n° 10 (1990) 1215.
- [66] J. Soullard, Commissariat à l'Energie Atomique, (1977).
- [67] A. Turos, H. Matzke, M. Wielunski, et L. Nowicki, « Radiation Defects in the Oxygen Sublattice of Uo₂ Single-Crystals », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 80-1 (1993) 1259-1263.
- [68] H. Blank, in *Plutonium and Other Actinides*. Amsterdam (1976) 873.
- [69] D. Vollath, in *Plutonium and Other Actinides*. Amsterdam (1976) 843.
- [70] P. Nagels, W. Van Lierde, R. DeBatist, M. Denayer, L. De Jonghe, et R. Gevers, in *Thermodynamics*. Vienne (1966) 311.
- [71] W. Breitung, *Journal of Nuclear Materials*, 74 (1978) 10.
- [72] H. Matzke, in *Plutonium and Other Actinides*. Amsterdam (1976) 801.
- [73] H. Matzke, « Atomic Transport-Properties in Uo₂ and Mixed Oxides (u, Pu)o₂ », *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. II*, 83 (1987) 1121-.
- [74] A. Chartier, C. Onofri, L. Van Brutzel, C. Sabathier, O. Dorosh, et J. Jagielski, « Early stages of irradiation induced dislocations in urania », *Appl. Phys. Lett.*, 109 n° 18 (2016) 181902.
- [75] L. He, M. Gupta, C. A. Yablinsky, J. Gan, M. A. Kirk, X.-M. Bai, J. Pakarinen, et T. Allen, « In situ TEM observation of dislocation evolution in Kr-irradiated UO₂ single crystal », *Journal of Nuclear Materials*, 443 (2013) 71-77.

- [76] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, H. Palanchar, et M. Legros, « Evolution of extended defects in polycrystalline Au-irradiated UO₂ using in situ TEM: Temperature and fluence effects », *J. Nucl. Mater.*, 482 (2016) 105-113.
- [77] C. Onofri, M. Legros, J. Lechelle, H. Palanchar, C. Baumier, C. Bachelet, et C. Sabathier, « Full characterization of dislocations in ion-irradiated polycrystalline UO₂ », *J. Nucl. Mater.*, 494 (2017) 252-259.
- [78] C. Onofri, « Communication personnelle », (2020).
- [79] T. Diaz de la Rubia et M. W. Guinan, « New mechanism of defect production in metals: A molecular-dynamics study of interstitial-dislocation-loop formation in high-energy displacement cascades », *Phys. Rev. Lett.*, 66 n° 21 (1991) 2766-2769.
- [80] H. Matzke, « Radiation Enhanced Diffusion in UO₂ and (u,pu)o₂ », *Radiat. Eff. Defects Solids*, 75 n° 1-4 (1983) 317-325.
- [81] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, H. Palanchar, B. Warot-Fonrose, et M. Legros, « Influence of exogenous xenon atoms on the evolution kinetics of extended defects in polycrystalline UO₂ using in situ TEM », *J. Nucl. Mater.*, 512 (2018) 297-306.
- [82] M. Gérardin, « Etude du comportement thermique des gaz de fission dans l'UO₂ en présence de défauts d'irradiation », phdthesis, Université d'Orléans, (2018).
- [83] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, D. Drouan, M. Gérardin, et M. Legros, « Extended defect change in UO₂ during in situ TEM annealing », *Acta Materialia*, 196 (2020) 240-251.
- [84] G. Brillant, F. Gupta, et A. Pasturel, « Fission products stability in uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, 412 n° 1 (2011) 170-176.
- [85] L. He, X. M. Bai, J. Pakarinen, B. J. Jaques, J. Gan, A. T. Nelson, A. El-Azab, et T. R. Allen, « Bubble evolution in Kr-irradiated UO₂ during annealing », *Journal of Nuclear Materials*, 496 (2017) 242-250.
- [86] C. Sabathier, G. Martin, A. Michel, G. Carlot, S. Maillard, C. Bachelet, F. Fortuna, O. Kaitasov, E. Olivier, et P. Garcia, « In-situ TEM observation of nano-void formation in UO₂ under irradiation », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 326 (2014) 247-250.
- [87] R. Bes, P. Martin, E. Vathonne, R. Delorme, C. Sabathier, M. Freyss, M. Bertolus, et P. Glatzel, « Experimental evidence of Xe incorporation in Schottky defects in UO₂ », *Appl. Phys. Lett.*, 106 n° 11 (2015) 114102.
- [88] P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, et J.-L. Hazemann, « XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 266 n° 12-13 (2008) 2887-2891.
- [89] B. Marchand, N. Moncoffre, Y. Pipon, N. Bererd, C. Garnier, L. Raimbault, P. Sainsot, T. Epicier, C. Delafoy, M. Fraczkiewicz, C. Gaillard, N. Toulhoat, A. Perrat-Mabilon, et C. Peaucelle, « Xenon migration in UO₂ under irradiation studied by SIMS profilometry », *J. Nucl. Mater.*, 440 n° 1-3 (2013) 562-567.

- [90] N. Djourelou, B. Marchand, H. Marinov, N. Moncoffre, Y. Pison, N. Bererd, P. Nedelec, L. Raimbault, et T. Epicier, « Study of temperature and radiation induced microstructural changes in Xe-implanted UO₂ by TEM, STEM, SIMS and positron spectroscopy », *J. Nucl. Mater.*, 443 n° 1-3 (2013) 562-569.
- [91] G. Sattonnay, L. Vincent, F. Garrido, et L. Thomé, « Xenon Versus Helium Behavior in UO₂ Single Crystals: A TEM Investigation », *Journal of Nuclear Materials - J NUCL MATER*, 355 (2006) 131-135.
- [92] B. Yao, D. J. Edwards, R. J. Kurtz, G. R. Odette, et T. Yamamoto, « Multislice simulation of transmission electron microscopy imaging of helium bubbles in Fe », *J Electron Microsc (Tokyo)*, 61 n° 6 (2012) 393-400.
- [93] C. Onofri, C. Sabathier, G. Carlot, D. Drouan, C. Bachelet, C. Baumier, M. Gérardin, et M. Bricout, « Changes in voids induced by ion irradiations in UO₂: In situ TEM studies », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 463 (2020) 76-85.
- [94] M. Toulemonde, A. Benyagoub, C. Trautmann, N. Khalfaoui, M. Boccanfuso, C. Dufour, F. Gourbilleau, J. J. Grob, J. P. Stoquert, J. M. Costantini, F. Haas, E. Jacquet, K.-O. Voss, et A. Meftah, « Dense and nanometric electronic excitations induced by swift heavy ions in an ionic CaF₂ crystal: Evidence for two thresholds of damage creation », *Phys. Rev. B*, 85 n° 5 (2012) 054112.
- [95] N. Ishikawa, T. Sonoda, T. Sawabe, H. Sugai, et M. Sataka, « Electronic stopping power dependence of ion-track size in UO₂ irradiated with heavy ions in the energy range of similar to 1 MeV/u », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 314 (2013) 180-184.
- [96] F. Garrido, C. Choffel, J. C. Dran, L. Thome, L. Nowicki, et A. Turos, « Structural modifications in uranium dioxide irradiated with swift heavy ions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, 127 (1997) 634-638.
- [97] V. V. Pisarev et S. V. Starikov, « Atomistic simulation of ion track formation in UO₂ », *J. Phys.-Condes. Matter*, 26 n° 47 (2014) 475401.
- [98] T. Sonoda, M. Kinoshita, N. Ishikawa, M. Sataka, A. Iwase, et K. Yasunaga, « Clarification of high density electronic excitation effects on the microstructural evolution in UO₂ », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 268 n° 19 (2010) 3277-3281.
- [99] F. Garrido, S. Moll, G. Sattonnay, L. Thomé, et L. Vincent, « Radiation tolerance of fluorite-structured oxides subjected to swift heavy ion irradiation », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267 n° 8 (2009) 1451-1455.
- [100] K. Hayashi, H. Kikuchi, et K. Fukuda, « Radiation damage of UO₂ by high-energy heavy ions », *J. Nucl. Mater.*, 248 (1997) 191-195.
- [101] A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J.-S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. P. Piron, et P. Garcia, « Strains in light-ion-implanted polycrystals: influence of grain orientation », *J. Appl. Crystallogr.*, 45 (2012) 826-833.

- [102] A. Richard, « *Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium* ». Poitiers (2012).
- [103] H. Palancher, P. Goudeau, A. Boule, F. Rieutord, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, G. Martin, J. Fouet, et C. Onofri, « Strain profiles in ion implanted ceramic polycrystals: An approach based on reciprocal-space crystal selection », *Appl. Phys. Lett.*, 108 n° 3 (2016) 031903.
- [104] W. Nellis, « Effect of Self-Radiation on Crystal Volume », *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters*, 13 n° 8 (1977) 393-398.
- [105] L. Thome, G. Velisa, A. Debelle, S. Miro, F. Garrido, P. Trocellier, et Y. Serruys, « Behavior of nuclear materials irradiated with a dual ion beam », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 326 (2014) 219-222.
- [106] Y. Zhang, H. Xue, E. Zarkadoula, R. Sachan, C. Ostrouchov, P. Liu, X. Wang, S. Zhang, T. S. Wang, et W. J. Weber, « Coupled electronic and atomic effects on defect evolution in silicon carbide under ion irradiation », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21 n° 6 (2017) 285-298.
- [107] A. Debelle, M. Backman, L. Thome, W. J. Weber, M. Toulemonde, S. Mylonas, A. Boule, O. H. Pakarinen, N. Juslin, F. Djurabekova, K. Nordlund, F. Garrido, et D. Chaussende, « Combined experimental and computational study of the recrystallization process induced by electronic interactions of swift heavy ions with silicon carbide crystals », *Phys. Rev. B*, 86 n° 10 (2012) 100102.
- [108] Y. Zhang, R. Sachan, O. H. Pakarinen, M. F. Chisholm, P. Liu, H. Xue, et W. J. Weber, « Ionization-induced annealing of pre-existing defects in silicon carbide », *Nat. Commun.*, 6 (2015) 8049.
- [109] F. Gao, W. J. Weber, et R. Devanathan, « Defect production, multiple ion-solid interactions and amorphization in SiC », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 191 (2002) 487-496.
- [110] L. Thome, A. Debelle, F. Garrido, S. Mylonas, B. Decamps, C. Bachelet, G. Sattonnay, S. Moll, S. Pellegrino, S. Miro, P. Trocellier, Y. Serruys, G. Velisa, C. Grygiel, I. Monnet, M. Toulemonde, P. Simon, J. Jagielski, I. Jozwik-Biala, L. Nowicki, M. Behar, W. J. Weber, Y. Zhang, M. Backman, K. Nordlund, et F. Djurabekova, « Radiation effects in nuclear materials: Role of nuclear and electronic energy losses and their synergy », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 307 (2013) 43-48.
- [111] L. Thome, G. Velisa, S. Miro, A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, S. Mylonas, P. Trocellier, et Y. Serruys, « Recovery effects due to the interaction between nuclear and electronic energy losses in SiC irradiated with a dual-ion beam », *J. Appl. Phys.*, 117 n° 10 (2015) 105901.
- [112] L. Thome, G. Gutierrez, I. Monnet, F. Garrido, et A. Debelle, « Ionization-induced annealing in silicon upon dual-beam irradiation », *Journal of Materials Science*, (2020).

- [113] A. H. Mir, S. Peugeot, M. Toulemonde, P. Bulot, C. Jegou, S. Miro, et S. Bouffard, « Defect recovery and damage reduction in borosilicate glasses under double ion beam irradiation », *EPL*, 112 n° 3 (2015) 36002.
- [114] L. Sarrasin, Y. Pison, C. Gaillard, N. Moncoffre, N. Béreud, P. Simon, D. Mangin, R. Ducher, et R. Dubourg, « Influence of temperature and electronic stopping power of UO₂ irradiated with swift ions on Mo migration », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, (2018).
- [115] L. Sarrasin, « Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique », thèse de l'Université de Lyon, (2017).
- [116] B. Marchand, « Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO₂: étude profilométrique et microstructurale », thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I, (2012).
- [117] G. Gutierrez, « Note technique : Effet de synergie entre collisions nucléaires et excitations électroniques - Etat d'avancement ». CEA/DEN/DANS/DMN/SRMP, (2016).
- [118] A. J. Manley, « Transmission electron microscopy of irradiated UO₂ fuel pellets », *Journal of Nuclear Materials*, 27 n° 2 (1968) 216-224.
- [119] D. B. Williams et C. B. Carter, « *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* » 2^e éd. Springer US (2009).
- [120] C. Degueldre, R. Schaeublin, J. Krbanjevic, et E. Minikus, « Electron energy loss spectroscopy investigation through a nano ablated uranium dioxide sample », *Talanta*, 106 (2013) 408-413.
- [121] A. Gentils et C. Cabet, « Investigating radiation damage in nuclear energy materials using JANNuS multiple ion beams », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 447 (2019) 107-112.
- [122] J. Soullard, « High-Voltage Electron-Microscope Observations of UO₂ », *J. Nucl. Mater.*, 135 n° 2-3 (1985) 190-196.
- [123] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caer, et J.-F. Berar, « Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers », *Thin Solid Films*, 530 (2013) 9-13.
- [124] I. C. Noyan et J. B. Cohen, « *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation* ». New York: Springer-Verlag (1987).
- [125] V. Hauk et H. Behnken, « *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: evaluation, application, assessment* ». Amsterdam; New York: Elsevier (1997).
- [126] G. Gutierrez, D. Gosset, M. Bricout, C. Onofri, et A. Debelle, « Effect of coupled electronic and nuclear energy deposition on strain and stress levels in UO₂ », *Journal of Nuclear Materials*, 519 (2019) 52-56.

- [127] R. J. Forlano, A. W. Allen, et R. J. Beals, « Elasticity and Anelasticity of Uranium Oxides at Room Temperature: II, Hyperstoichiometric Oxides », *Journal of the American Ceramic Society*, 51 n° 4 (1968) 192-195.
- [128] N. Menguy, « Microscopie Electronique en Transmission, Diffraction, Imagerie », Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés.
- [129] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, et L. Marton, « Electron Microscopy of Thin Crystals », *Physics Today*, 19 n° 10 (2009) 93.
- [130] J.-P. MORNIROLI, R. Marceau, S. Ringer, et L. Boulanger, « LACBED Characterisation of Dislocation Loops », *Philosophical Magazine*, 86 n° 29-31 (2006) 4883-4900.
- [131] P. B. Hirsch et J. W. Steeds, présenté à N.P.L. Symposium No. 15, H.M.S.O., London, p.39, (1964).
- [132] H.-R. Zhang, R. F. Egerton, et M. Malac, « Local thickness measurement through scattering contrast and electron energy-loss spectroscopy », *Micron*, 43 n° 1 (2012) 8-15.
- [133] T. R. Griffiths et H. V. St. A. Hubbard, « Absorption spectrum of single-crystal UO₂: Identification of and effect of temperature on the peak positions of essentially all optical transitions in the visible to near infrared regions using derivative spectroscopy », *Journal of Nuclear Materials*, 185 n° 3 (1991) 243-259.
- [134] P. R. Graves, « Raman microprobe spectroscopy of uranium dioxide single crystals and ion implanted polycrystals », *Applied Spectroscopy*, 44 n° 10 (1990) 1665-1667.
- [135] G. Gutierrez, C. Onofri, S. Miro, M. Bricout, et F. Leprêtre, « Effect of ballistic damage in UO₂ samples under ion beam irradiations studied by in situ Raman spectroscopy », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 434 (2018) 45-50.
- [136] R. Mohun, L. Desgranges, C. Jegou, B. Boizot, O. Cavani, A. Canizares, F. Duval, C. He, P. Desgardin, M.-F. Barthe, et P. Simon, « Quantification of irradiation-induced defects in UO₂ using Raman and positron annihilation spectroscopies », *Acta Mater.*, 164 (2019) 512-519.
- [137] L. Desgranges, « Qui se cache derrière le triplet de défauts dans le spectre Raman de UO₂ ? », présentation à Saclay, (2019).
- [138] F. Garrido, C. Choffel, J.-C. Dran, L. Thome, L. Nowicki, et A. Turos, « Structural modifications in uranium dioxide irradiated with swift heavy ions », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 127-128 (1997) 634-638.
- [139] A. Richard, « Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium », thèse de l'Université de Poitiers, (2012).
- [140] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulen, et E. J. Mittemeijer, « Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction », *J Appl Cryst*, 38 n° 1 (2005) 1-29.

- [141] T.-H. Nguyen, A. Debelle, A. Boulle, F. Garrido, L. Thome, et E. Demange, « Mechanical response of UO₂ single crystals submitted to low-energy ion irradiation », *J. Nucl. Mater.*, 467 (2015) 505-511.
- [142] S. I. Rao et C. R. Houska, « Residual stress gradients along ion implanted zones — cubic crystals », *J Mater Sci*, 25 n° 6 (1990) 2822-2826.
- [143] J.-D. Kamminga, Th. H. de Keijser, R. Delhez, et E. J. Mittemeijer, « On the origin of stress in magnetron sputtered TiN layers », *Journal of Applied Physics*, 88 n° 11 (2000) 6332-6345.
- [144] A. Debelle et A. Declémy, « XRD investigation of the strain/stress state of ion-irradiated crystals », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 268 n° 9 (2010) 1460-1465.
- [145] A. Debelle, G. Abadias, A. Michel, et C. Jaouen, « Stress field in sputtered thin films: Ion irradiation as a tool to induce relaxation and investigate the origin of growth stress », *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 5034-5036.
- [146] A. Richard, E. Castelier, H. Palancher, J. S. Micha, H. Rouquette, A. Ambard, P. Garcia, et P. Goudeau, « Multi-scale X-ray diffraction study of strains induced by He implantation in UO₂ polycrystals », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 326 (2014) 251-255.
- [147] A. Debelle, J.-P. Crocombette, A. Boulle, A. Chartier, T. Jourdan, S. Pellegrino, D. Bachiller-Perea, D. Carpentier, J. Channagiri, T.-H. Nguyen, F. Garrido, et L. Thome, « Lattice strain in irradiated materials unveils a prevalent defect evolution mechanism », *Phys. Rev. Mater.*, 2 n° 1 (2018) 013604.
- [148] B. Ye, M. A. Kirk, W. Chen, A. Oaks, J. Rest, A. Yacout, et J. F. Stubbins, « TEM investigation of irradiation damage in single crystal CeO₂ », *J. Nucl. Mater.*, 414 n° 2 (2011) 251-256.
- [149] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, et M. Bertolus, « An atomistic approach to self-diffusion in uranium dioxide », *Journal of Nuclear Materials*, 400 n° 2 (2010) 103-106.
- [150] E. Vathonne, J. Wiktor, M. Freyss, G. Jomard, et M. Bertolus, « DFT+U investigation of charged point defects and clusters in UO₂ », *Journal of Physics-Condensed Matter*, 26 n° 34 (2014) 325501.
- [151] H. He et D. Shoesmith, « Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO_{2+x} », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 n° 28 (2010) 8109-8118.
- [152] J. F. Gibbons, « Ion implantation in semiconductors—Part II: Damage production and annealing », *Proceedings of the IEEE*, 60 n° 9 (1972) 1062-1096.
- [153] W. J. Weber, « Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 166 (2000) 98-106.
- [154] O. El-Atwani, W. S. Cunningham, J. R. Trelewicz, M. Li, B. D. Wirth, et S. A. Maloy, « Revealing the synergistic effects of sequential and simultaneous dual beam

irradiations in tungsten via in-situ TEM », *Journal of Nuclear Materials*, 538 (2020) 152150.

ANNEXE 1 – PRINCIPE DES ACCELERATEURS D'IONS

En général, un accélérateur d'ions se compose :

- d'une source de production d'ions, détaillée pour chaque type d'accélérateur utilisé dans la suite de ce paragraphe, comportant une électrode d'extraction qui permet d'amener les ions extraits à une énergie de quelques dizaines de kilovolts,
- d'un analyseur de masse, permettant la sélection de l'ion et de la charge souhaités,
- d'un accélérateur de particules, permettant d'amener l'ion sélectionné à l'énergie souhaitée,
- de lentilles quadripolaires, permettant de focaliser le faisceau d'ions,
- d'un balayage électrostatique, uniformisant l'irradiation sur toute la surface de la cible (et donc des échantillons),
- d'une chambre d'irradiation, contenant les échantillons à irradier.

La suite de cette annexe décrit les différentes plateformes utilisées au cours de cette thèse.

a) JANNuS Saclay

La plateforme JANNuS Saclay, présentée à la Figure A1-1, localisée au CEA Saclay, dispose de trois accélérateurs, pouvant être couplés dans une chambre d'irradiation dédiée, nommée « chambre triple faisceau ». Cette dernière est équipée d'une fibre optique permettant de réaliser des mesures *in situ* de l'endommagement par spectroscopie Raman. Ce dispositif permet le suivi au cours de l'irradiation d'une même zone d'un même échantillon.

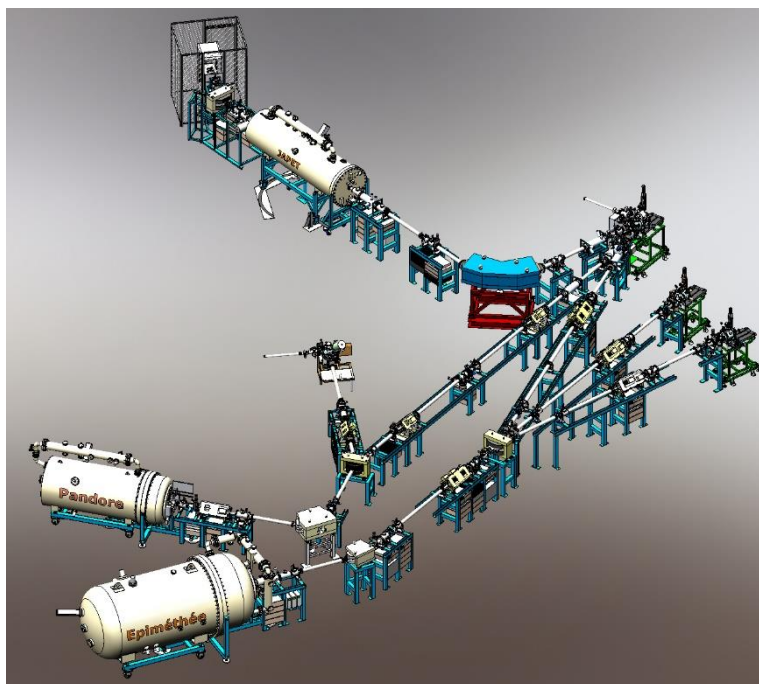


Figure A1-1 : Plateforme JANNuS Saclay

Les irradiations ont été réalisées sur les accélérateurs Epiméthée (Pelletron 3 MV) et/ou Japet (Pelletron tandem 2 MV) de la plateforme. L'accélérateur Epiméthée dispose d'une source ECR (Electron Cyclotron Resonance). Cette source génère un plasma chauffé par résonance cyclotronique des électrons. Les ions produits dépendent du gaz à basse pression contenu dans la source. L'accélérateur Japet dispose quant à lui d'une source SNICS II (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering). Les ions négatifs sont produits par pulvérisation d'une surface solide, choisie en fonction des ions désirés, par un faisceau d'ions Ce.

La plateforme dispose d'un système de « passeur d'échantillons » permettant le changement du porte-échantillon sans mise à pression atmosphérique de la chambre triple faisceau. En pratique, le passeur est placé dans un sas, isolé de la chambre d'irradiation, qui est mis sous vide. Lorsque le vide du sas est suffisant, il est possible de l'ouvrir et d'insérer les échantillons dans la chambre d'irradiation. L'utilisation de ce système permet l'irradiation simultanée de 4 échantillons maximum (Figure A1-2).

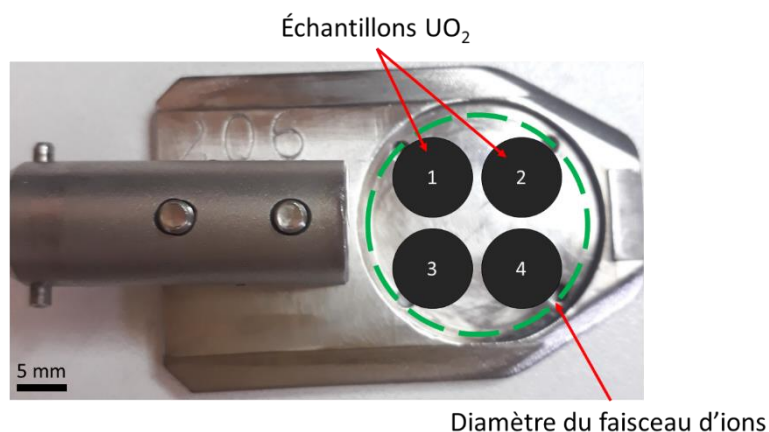


Figure A1-2 : Passeur d'échantillons. Représentation de la disposition des 4 échantillons et du diamètre du faisceau d'ions.

Les irradiations sont réalisées à température ambiante. La température est contrôlée et régulée par circulation d'azote liquide autour du four d'irradiation. L'élévation de la température au cours de l'irradiation est contrôlée à l'aide d'une caméra thermique qui mesure la température en surface des échantillons et d'un thermocouple au contact de la platine. Le courant est mesuré, toutes les dix minutes, en interceptant le faisceau par sept cages de Faraday.

b) JANNuS Orsay

Une campagne d'irradiations a été menée sur les accélérateurs IRMA (implanteur 190 kV de source Bernas-Nier) et ARAMIS (2MV Tandem/Van De Graaff) de la plateforme JANNuS Orsay, situé sur le campus universitaire de l'université Paris-Sud (Figure A1-3).

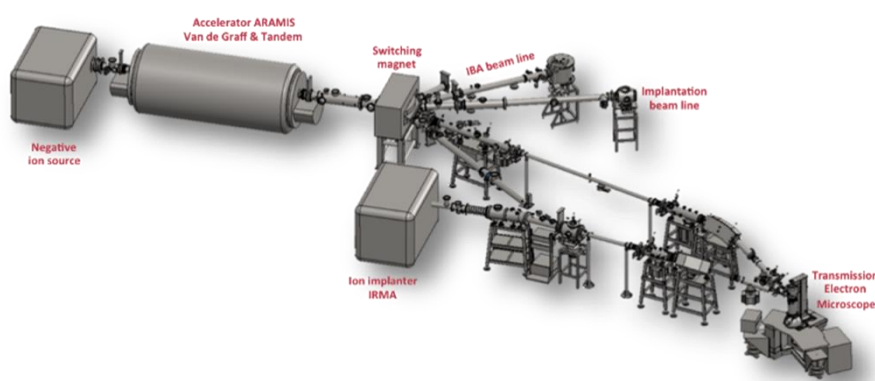


Figure A1-3 : Plateforme JANNuS Orsay

L'accélérateur IRMA possède une source de type Bernas-Nier où les éléments à ioniser sont introduits dans la source sous forme de gaz. L'ionisation est obtenue par impact électronique dans un plasma entretenu par des électrons émis par une cathode chaude. L'accélérateur ARAMIS possède une source semblable à celle de l'accélérateur Japet, c'est-à-dire une source SNICS. Les faisceaux d'ions générés par ces deux accélérateurs

peuvent être couplés dans le MET de 200 kV. Ce couplage permet le suivi in situ de l'évolution de la microstructure d'une lame mince d'UO₂ sous irradiation.

Les irradiations sont réalisées à température ambiante. Le courant est mesuré en continu par interception du faisceau d'ions.

ANNEXE 2 – CALCULS SRIM

Afin d'induire l'endommagement nucléaire et/ou les excitations électroniques, des campagnes d'irradiation sur les plateformes JANNuS ont été réalisées. L'irradiation aux ions permet d'introduire des espèces stables dans les pastilles UO₂ à une concentration connue. Le choix de l'énergie des ions incidents détermine la distribution de ces derniers en profondeur. La profondeur d'implantation, appelée « parcours projeté » (symbole : Rp), correspond au maximum de concentration des espèces implantés dans l'échantillon. Cette concentration dépend, au cours de l'irradiation, de la fluence d'atomes implantés par unité de surface (exprimée en ions.cm⁻²).

Les profils d'implantation ont été calculés à l'aide du logiciel SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) en mode « full damage cascade » [43]. Par calculs de type Monte-Carlo, ce logiciel simule les interactions des ions avec la matière. Il permet de simuler à la fois les profils de concentration de l'espèce implantée et des défauts générés par cette dernière et les profils de pertes d'énergie (électronique et nucléaire). Il prend en compte la masse volumique du matériau cible et les énergies de déplacements des atomes constituant le matériau. Les valeurs des énergies seuil de déplacement des atomes d'oxygène et d'uranium ont été fixées à 20 et 40 eV respectivement [122].

La quantité de déplacements créés par l'irradiation, donnée en dpa, est calculée avec la formule suivante :

$$n_{dpa} = \frac{(V_O + V_U) \times \Phi \times M}{x \times \rho \times N_A} \quad (A2.1)$$

Avec V_O et V_U le nombre de déplacements respectivement d'oxygène et d'uranium par unité de longueur et par ion déterminé par SRIM, Φ la fluence, M la masse molaire d'UO₂ (270 g.mol⁻¹), x la fraction massique égale à 3, ρ la masse volumique (10,63 g.cm⁻³) et N_A le nombre d'Avogadro (6,022 × 10²³ mol⁻¹).

La concentration en ions implantés (exprimée en pourcentage atomique) est calculée grâce à la formule suivante :

$$[x]\%_{at} = \frac{\Phi \times [x]_{SRIM}}{\Phi \times [x]_{SRIM} + x N_A \times \frac{\rho}{M}} \times 100 \quad (A2.2)$$

Avec $[x]_{SRIM}$ la concentration en atome x donné par SRIM en (at.cm⁻³)/(at.cm⁻²).

Les différents ions choisis pour nos expériences sont par énergie croissante :

- *Xe³⁺ d'une énergie de 390 keV,*
- I²⁺ de 900 keV,
- Xe³⁺ de 2 MeV,
- *Si³⁺ de 6 MeV,*
- Si⁴⁺ de 8,3 MeV,
- Ar⁶⁺ de 14 MeV,
- Fe⁹⁺ de 27 MeV.

Les ions mentionnés en italique sont les ions utilisés sur la plateforme JANNuS Orsay. Les profils d'implantation et de pertes d'énergie sont présentés à la Figure A2-1(b). Les autres ions sont ceux mis en œuvre sur la plateforme JANNuS Saclay. Les profils d'implantation et de pertes d'énergie sont présentés à la Figure A2-1(a).

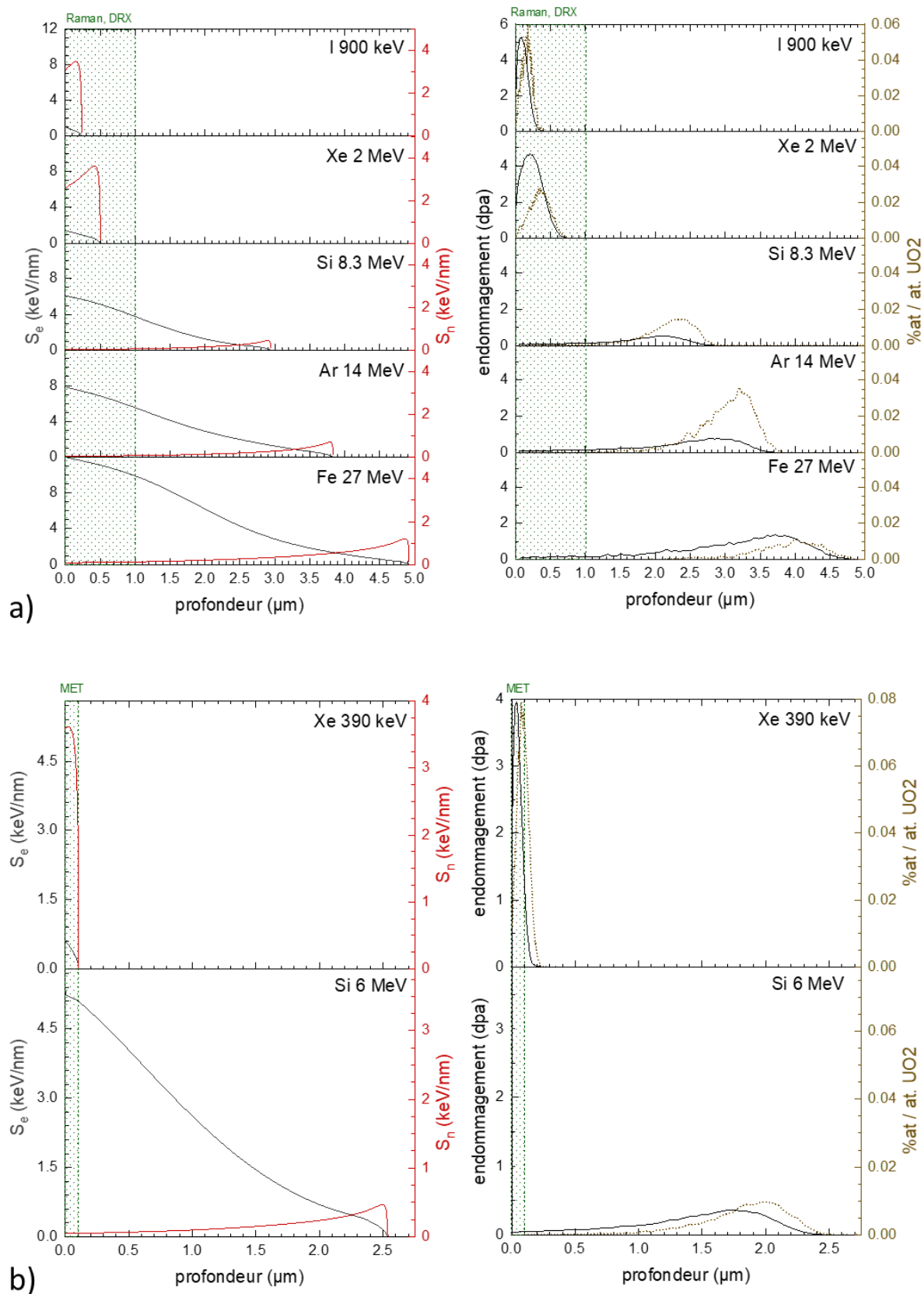


Figure A2-1 : Profils de pertes d'énergie, d'implantation et d'endommagement dans de l' UO_2 pour les fluences maximales des différents ions utilisés (a) sur la plateforme JANNuS Saclay et (b) sur la plateforme JANNuS Orsay, simulés à l'aide du logiciel SRIM.

ANNEXE 3 – MESURES DE DOSES PAR RBS

Lors des irradiations avec des ions I de 900 keV, quelles que soient les conditions d'irradiation (simple faisceau ou simultanée), un échantillon de silicium a été placé avec les échantillons d'UO₂. Les échantillons de Si ainsi implantés ont été caractérisés par Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (« Rutherford Backscattering Spectrometry » utilisé sous l'abréviation « RBS ») avec un faisceau d'ions ⁴He⁺ à une énergie de 1,4 MeV et à un angle de détection de 165 ° sur l'accélérateur ARAMIS de la plateforme SCALP du laboratoire IJCLab. Comme le montre la Figure A3-1, le signal de l'iode est observable à des énergies comprises entre 850 keV et 1250 keV.

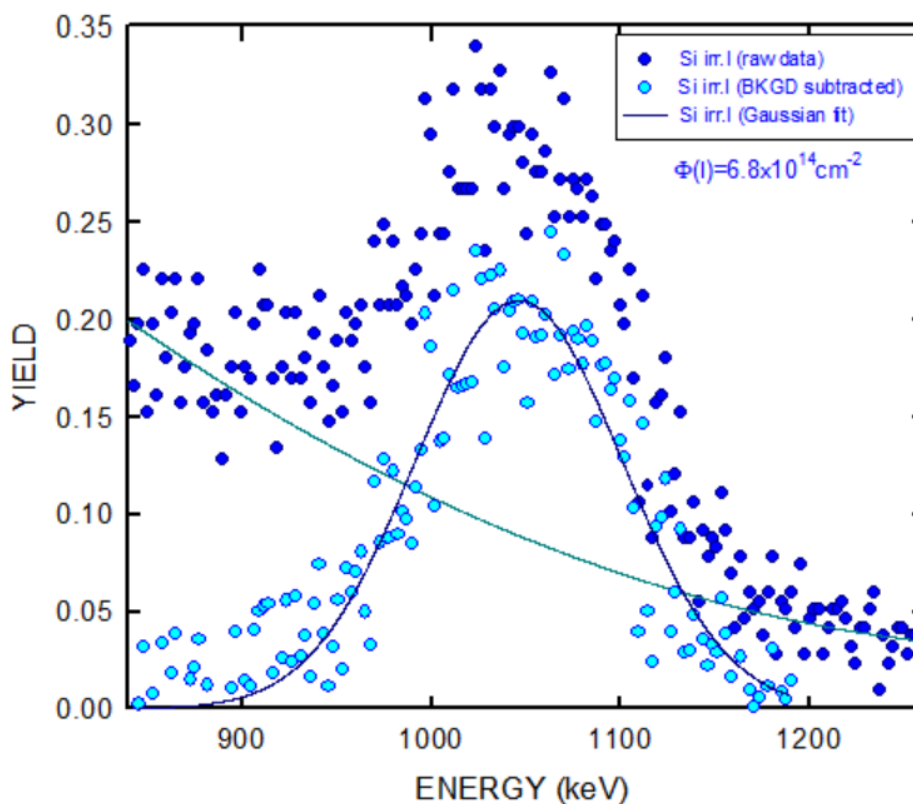


Figure A3-1 : Pic de l'iode dans le silicium.

Le spectre obtenu en nombre de coups en fonction de l'énergie de la particule rétrodiffusée est normalisé à l'aide du logiciel RUMP. Le bruit de fond est soustrait et le pic restant est ajusté à l'aide d'une fonction gaussienne. L'aire de la gaussienne permet de déterminer la fluence effectivement présente dans l'échantillon lors de l'analyse en la comparant avec l'aire d'une gaussienne obtenue lors de la mesure d'un échantillon standard.

Le Tableau A3-1 donne les fluences mesurées lors des différentes irradiations.

Tableau A3-1 : Récapitulatif des fluences souhaitées et mesurées dans les échantillons irradiés en simple faisceau avec des ions I de 900 keV, et irradiés de façon simultanée avec des ions I de 900 keV et des ions Fe de 27 MeV ou Ar de 14 MeV.

Irradiation	Fluence visée ($I \cdot \text{cm}^{-2}$)	Fluence mesurée ($I \cdot \text{cm}^{-2}$)
Simple faisceau I 900 keV	$(8 \pm 2) \times 10^{14}$	$(6,8 \pm 1,7) \times 10^{14}$
Séquentiel I + Fe	$(8 \pm 2) \times 10^{14}$	$(6,2 \pm 1,6) \times 10^{14}$
Simultanée I&Fe	$(8 \pm 2) \times 10^{14}$	$(3,8 \pm 1,0) \times 10^{14}$
Simultanée I&Ar	$(8 \pm 2) \times 10^{14}$	$(5,2 \pm 1,3) \times 10^{14}$

En raison de problèmes inhérents à la plateforme d'irradiation, les fluences mesurées sont différentes des fluences souhaitées pour les irradiations simultanées (I&Fe et I&Ar). Le problème technique a été identifié et a permis de déterminer un facteur correctif (~ 2) pour les différentes fluences des faisceaux utilisés. L'erreur en fluence n'est donc pas uniquement présente pour les ions I mais également sur le deuxième projectile utilisé. Les fluences des ions Fe et Ar ont ainsi également été divisées par 2.

ANNEXE 4 – DETERMINATION DES ENERGIES DEPOSEES SUR UN RAYON DE 1 NM

La Figure A4-1 présente les calculs selon le modèle iTS des énergies déposées en fonction du temps pour les trois conditions de S_e ((a) 4,8 ; (b) 6,8 et (c) 10,8 $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$). La ligne verticale représente un temps de 1 ps correspondant à une dizaine de vibrations atomiques dans l'UO₂. Les lignes horizontales correspondent sur chaque graphique à l'énergie déposée sur un rayon de 1 nm pendant au minimum 1 ps. Ces différentes valeurs d'énergie déposée ont servi à tracer la Figure 4-16 du Chapitre 4.

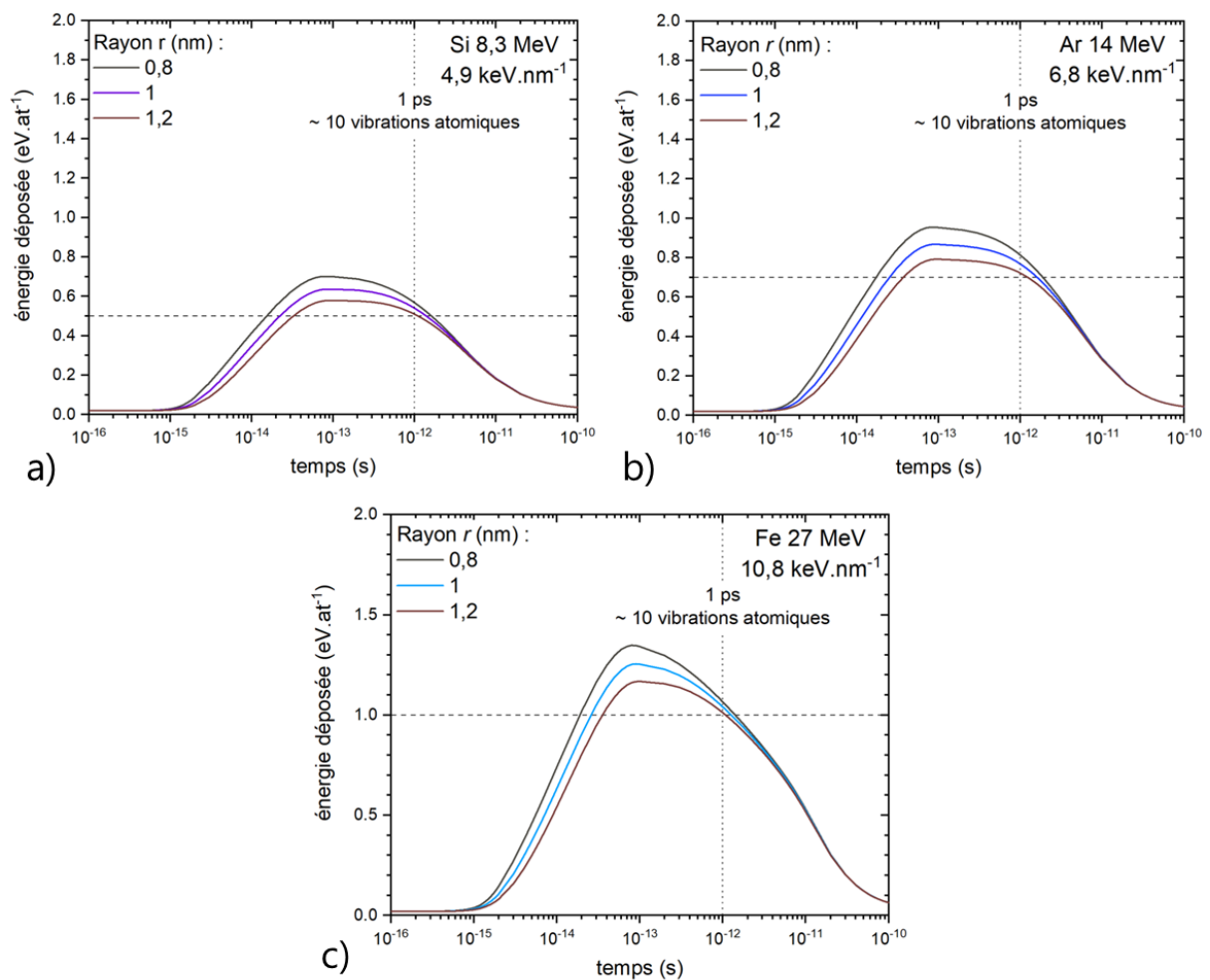


Figure A4-1 : Energie déposée en fonction du temps pour les trois conditions de S_e ((a) 4,8, (b) 6,8 et (c) 10,8 $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$). La ligne verticale représente un temps de 1 ps correspondant à une dizaine de vibrations atomiques dans l'UO₂. Les lignes horizontales correspondent sur chaque graphique à l'énergie déposée sur un rayon de 1 nm pendant au minimum 1 ps.

Titre : Comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation : Effet couplé de l'endommagement nucléaire et des excitations électroniques

Mots clés : dioxyde d'uranium, irradiation, endommagement nucléaire, excitations électroniques

Résumé : En réacteur, le combustible nucléaire est soumis à l'irradiation simultanée des neutrons, des particules alpha ou bêta et des fragments de fission, ce qui cause de nombreuses modifications physico-chimiques. A l'échelle atomique, les particules de haute énergie provoquent des ionisations et des excitations électroniques tandis que celles de plus basse énergie engendrent des cascades de déplacements atomiques. A l'échelle nanométrique, ces dommages induisent une évolution de la microstructure avec la création de cavités, de boucles et de lignes de dislocations, et, à l'échelle macroscopique, des phénomènes de gonflement et de restructuration qui peuvent affecter la stabilité du combustible. Bien que l'influence séparée des deux pertes d'énergie soit bien documentée, leur effet couplé n'a jamais été étudié de façon systématique dans le dioxyde d'uranium. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier le couplage entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire.

Des irradiations aux ions, notamment en double faisceau simultanés, ont été menées sur les plateformes JANNuS Saclay et Orsay. Un couplage entre différentes techniques de caractérisation (MET, DRX et spectroscopie Raman) a été réalisé afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'évolution microstructurale.

Les résultats montrent que le dépôt d'énergie électronique lors d'irradiation simultanée entraîne une diminution de la quantité de défauts ponctuels couplée à une transformation des boucles en lignes de dislocation ce qui minimise l'état de déformation de la couche irradiée. Certains paramètres clés de ces évolutions ont été identifiés : le taux d'excitation électronique et le niveau d'endommagement initial. Les différentes conditions d'irradiation employées nous ont permis de mieux appréhender l'évolution sous irradiation de l' UO_2 et d'une façon plus générale, les phénomènes de couplage intervenant entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire.

Title: Behaviour of uranium dioxide under irradiation: combined effects of radiation defects induced by ballistic and electronic excitation

Keywords: uranium dioxide, irradiation, ballistic damage, electronic excitations

Abstract: During in-reactor operation, the nuclear fuel is exposed to the simultaneous radiation of fission fragments, alpha and beta decay, neutrons, etc. UO_2 fuel pellets are the site of a huge damage production, mainly due to the energy loss of fission products. At the atomic scale, low-energy particles lead to the formation of collision cascade while the high-energy particles induce electronic excitation and ionisation. Defects such as cavities, dislocation lines and loops are produced in the fuel leading to a microstructural evolution. This evolution may then induce a swelling and/or a restructuration, which can affect the nuclear fuel integrity. Although ballistic and electronic-induced damages are separately well documented, the coupled effects between the two slowing-down processes are not well known. The aim of this study is to characterize these combined effects.

Ion irradiations were conducted at the JANNuS-Saclay and Orsay facilities with single and dual ion beams. Different techniques were complementarily used to describe the microstructural evolution.

Results show that both crystalline disorder and strain level are lower under dual-beam irradiation compared to the single one. The electronic energy deposition induce a decrease of point defects quantity as well as a transition from dislocation loops to lines. Some key parameters were highlighted during this study as the electronic excitation rate and the initial damage level.

The observed phenomena on uranium dioxide led us to a better understanding of the UO_2 evolution under irradiation and more generally of the specific effects generated by dual-beam irradiations.