



HAL
open science

Effet couplé de l'endommagement balistique et électronique dans UO : rôle de la température d'irradiation

Arthur Georgesco

► **To cite this version:**

Arthur Georgesco. Effet couplé de l'endommagement balistique et électronique dans UO : rôle de la température d'irradiation. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP102 . tel-04766282

HAL Id: tel-04766282

<https://theses.hal.science/tel-04766282v1>

Submitted on 4 Nov 2024

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.

Effet couplé de l'endommagement balistique et électronique dans UO_2 : rôle de la température d'irradiation

*Coupled effect of ballistic and electronic damage in UO_2 : role of
irradiation temperature*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564 : Physique en Île-de-France

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Service de recherche en Corrosion et Comportement des Matériaux (S2CM)**, au sein de la **Section de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP)**, Université Paris-Saclay, CEA, sous la direction de **Jean-Paul CROCOMBETTE**, ingénieur-chercheur au CEA Paris-Saclay, le co-encadrement de **Gaëlle GUTIERREZ**, ingénieure-chercheure au CEA Paris-Saclay, et de **Claire ONOFRI**, ingénieure-chercheure au CEA Cadarache

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 11 octobre 2024, par

Arthur GEORGESCO

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Frederico GARRIDO

Professeur des Universités,
Laboratoire de physique des deux
infinis-Irène Joliot-Curie, Université
Paris-Saclay

Président

Myriam DUMONT

Professeur des Universités, Ecole
Nationale Supérieure d'Arts et
Métiers, Centre d'Enseignement et
de Recherche de Lille

Rapporteuse & Examinatrice

Yves PIPON

Maître de conférences, HDR, Institut
de Physique des deux Infinis,
Université Claude Bernard Lyon 1

Rapporteur & Examinateur

Isabelle MONNET

Directrice de Recherche au CEA,
Centre de Recherche sur les Ions,
les Matériaux et la Photonique

Examinatrice

Titre : Effet couplé de l'endommagement balistique et électronique dans UO_2 : rôle de la température d'irradiation

Mots clés : Dioxyde d'uranium, Irradiation, MET, Spectroscopie Raman, Modèle Rate Theory, Défauts

Résumé : En réacteur, le combustible UO_2 est soumis à l'irradiation simultanée de plusieurs particules et rayonnements, dont les produits de fission, avec l'ensemble de ces phénomènes se produisant en température (environ 400 – 500 °C dans la périphérie et 1000 – 1200 °C dans le centre des pastilles). À l'échelle atomique, cela provoque des dommages de type balistique (déplacements atomiques), principalement à cause des produits de fission de basse énergie, et de l'endommagement électronique (ionisations et excitations électroniques) dû aux particules de haute énergie. Les dommages balistiques induisent notamment la création de boucles de dislocation interstitielles, non fautées, d'une taille de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, qui évoluent vers des lignes de dislocation enchevêtrées, ainsi que des objets lacunaires sub-nanométriques à nanométriques. Les dommages électroniques, au-delà d'un certain niveau d'énergie déposée (supérieur à 20 keV/nm), induisent la formation de traces. Ainsi, alors que les effets des pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 sont bien documentés, les effets de couplage entre ces deux processus, et surtout les mécanismes associés, n'ont été étudiés qu'à température ambiante. Cependant, la diffusion des défauts ponctuels varie avec la température, et certains défauts ou regroupements de défauts peuvent déjà être mobiles à température ambiante dans UO_2 . Cette différence de mobilité peut avoir un impact important sur leur mécanisme d'évolution, notamment dans le cas de l'effet couplé entre les deux contributions. Ces premiers résultats nécessitent donc d'être complétés en s'intéressant à l'influence de la température d'irradiation sur ce couplage. Pour ce faire, deux approches sont considérées. Dans un premier temps, il est nécessaire de s'affranchir de l'effet de la température d'irradiation, en travaillant à très basse température, pour mieux identifier les mécanismes d'évolution des défauts mis en jeu lors du couplage.

Dans un second temps, une fois ces mécanismes définis, il est intéressant de travailler à plus haute température, pour se rapprocher des conditions en réacteur. Ainsi, des irradiations aux ions en simple et double faisceau simultané dans des échantillons d' UO_2 ont été réalisées à différentes températures sur les plateformes JANNuS Orsay et Saclay. La microscopie électronique en transmission et la spectroscopie Raman ont été utilisées (de manière *in situ* et *ex situ*) pour étudier l'évolution des défauts étendus et du désordre lié aux défauts ponctuels, respectivement. Un modèle Rate Theory a été utilisé en regard des résultats expérimentaux, pour identifier les mécanismes mis en jeu lors d'irradiations avec ou sans l'effet de la température, et avec ou sans l'effet des pertes d'énergie électronique.

Les résultats montrent que les mécanismes de nucléation et de grossissement des boucles de dislocation sont très impactés par la diffusion des défauts ponctuels et/ou des amas de défauts, à la différence des objets lacunaires. Cette diffusion est activée soit par la température pendant l'irradiation, soit par les excitations électroniques / ionisations (induisant des effets de pointe thermique) des ions très énergétiques lors du couplage. La température impacte donc fortement le couplage entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire. Par ailleurs, l'effet de ce couplage diffère selon le mode d'irradiation (simple ou double faisceau); tout cela résulte en des évolutions de la microstructure très différentes. Les différentes irradiations réalisées, ainsi que l'utilisation du modèle Rate Theory, ont permis de définir les mécanismes qui s'opèrent dans UO_2 avec l'effet couplé de la température d'irradiation et des pertes d'énergie balistique et électronique. Cette démarche apporte une meilleure compréhension du comportement du combustible nucléaire en réacteur.

Title: Coupled effect of ballistic and electronic damage in UO₂: role of irradiation temperature

Keywords: Uranium dioxide, Irradiation, TEM, Raman spectroscopy, Rate Theory model, Defects

Abstract: In the reactor, UO₂ fuel is subjected to simultaneous irradiation by several particles and radiation, including fission products, with all these phenomena occurring at high temperatures (around 400 – 500 °C in the pellet periphery and 1000 – 1200 °C in the pellet center). On an atomic scale, this leads to ballistic damage (atomic displacements), mainly due to low-energy fission products, and electronic damage (ionizations and electronic excitations) due to high-energy particles. Ballistic damage results in the creation of interstitial-type dislocation loops, a few nanometers to tens of nanometers in size, which evolve into tangled dislocation lines, as well as sub-nanometric to nanometric vacancy-type objects. Electronic damage, beyond a certain level of deposited energy (above 20 keV/nm), induces tracks formation. Therefore, while the effects of ballistic and electronic energy losses in UO₂ are well documented, the coupling effects between these two processes, and especially the associated mechanisms, have only been studied at room temperature. However, the diffusion of point defects varies with temperature, and some defects or defect clusters may already be mobile at room temperature in UO₂. This difference in mobility may have a significant impact on their evolution mechanism, particularly in the case of the coupled effect between the two contributions. These initial results therefore need to be supplemented by looking at the influence of irradiation temperature on this coupling.

To achieve this, two approaches are considered. Firstly, it is necessary to eliminate the effect of irradiation temperature, by working at very low temperature, to better identify the mechanisms of defect evolution occurring during coupling. Secondly, once these mechanisms have been defined, it is worthwhile working at higher temperatures, to get closer to reactor conditions. Single- and dual-beam ion irradiations of UO₂ samples were carried out at different temperatures on the JANNuS Orsay and Saclay facilities. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopy were used (*in situ* and *ex situ*) to study the evolution of extended defects and disorder related to point defects, respectively. A Rate Theory model was used in conjunction with the experimental results, to identify the mechanisms involved in irradiation with or without the effect of temperature, and with or without the effect of electronic energy losses.

The results show that the nucleation and growth mechanisms of dislocation loops are strongly impacted by the diffusion of point defects and/or defect clusters, unlike vacancy-type objects. This diffusion is activated either by temperature during irradiation, or by the electronic excitations/ionizations (inducing thermal spike effects) of high-energy ions during coupling. Temperature therefore has a major impact on the coupling between electronic and nuclear energy losses. Moreover, the effect of this coupling differs according to the irradiation mode (single or dual beam), resulting in very different microstructure evolutions. The various irradiations carried out, together with the use of the Rate Theory model, have enabled us to define the mechanisms at work in UO₂, with the coupled effect of irradiation temperature and ballistic and electronic energy losses. This approach provides a better understanding of the behavior of nuclear fuel in reactors.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury : **Frederico Garrido**, pour avoir accepté d'être le président du jury, et également pour ta bienveillance et les multiples discussions sympathiques que nous avons échangé lorsque que nous nous croisons ; **Myriam Dumont** et **Yves Pipon**, pour avoir accepté d'être rapporteurs, et **Isabelle Monnet** d'être examinatrice, nos échanges auront été très enrichissant au cours et à l'issue de ma soutenance.

Ensuite, une immense part de ma gratitude va à mes trois encadrants de thèse avec qui j'ai toujours eu beaucoup de plaisir à travailler : **Jean-Paul Crocombette**, **Gaëlle Gutierrez** et **Claire Onofri**. Avec vous j'ai appris tant de choses, et j'ai eu la véritable chance de m'épanouir aussi bien sur le plan professionnel qu'humain. Je vous remercie de m'avoir fait confiance pour mener ce travail à bien. Je garderai beaucoup de bons souvenirs avec vous et tous les citer serait trop long, mais si je ne devais garder qu'une chose ou deux de chacun d'entre vous je retiendrais : Jean-Paul, ta franchise et ton sens de l'humour aiguisé qui m'ont toujours permis de discuter avec légèreté de n'importe quel sujet avec toi ; Gaëlle, ta gentillesse et ton investissement inépuisables, ainsi que ta bonne humeur contagieuse menant à des aventures inoubliables en France, en Belgique ou au Japon ; Claire, ton amour pour l'œuvre de Tolkien et les jeux de rôle, qui a donné lieu à de nombreuses discussions, toutes plus passionnantes les unes que les autres.

Je souhaite remercier l'ensemble de la SRMP pour son accueil et sa sympathie, en particulier son chef **Jean-Luc Béchade** : merci pour tes nombreux conseils et l'intérêt scientifique sincère que tu as toujours porté à mes travaux, cette atmosphère que tu as su créer m'a toujours encouragé dans ma réalisation. Nous sommes si nombreux dans la section que je ne peux pas tous les citer, mais j'aimerais néanmoins mentionner quelques collègues de la SRMP qui m'ont particulièrement aidé à l'occasion d'échanges scientifiques enrichissants : **Estelle Meslin**, **Thomas Jourdan**, **Fabien Bruneval** et **Guido Roma**. Un grand merci à vous. Je tiens également à remercier en particulier **Maylise Nastar** et **Bruno Boizot** d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi, ce qui a donné lieu à des échanges scientifiques très intéressants. Je remercie chaleureusement **Rosabelle Berger** pour sa disponibilité et sa gentillesse lors de nos nombreux échanges.

Je remercie également l'ensemble du LCPC pour leur accueil lors de mes missions à Cadarache. J'adresse un remerciement chaleureux tout particulier à **Doris Drouan**, qui a grandement contribué à ce travail de thèse : merci pour ta sympathie. Merci également à **Mathieu Angleraud** et **Catherine Sabathier**, pour nos nombreuses discussions agréables. Un grand merci à **Gaëlle Carlot**, pour avoir suivi mes travaux et m'avoir offert de bons conseils à plusieurs reprises. Merci à **Thomas Grenèche** qui a contribué à l'exploitation de certains résultats de ce travail. En dehors du LCPC, je remercie également **Lionel Desgranges**, pour ta sympathie et ton intérêt vis-à-vis mes travaux. Un immense merci à mon ami de longue date **Vincent Acquarini** : tu m'as toujours accueilli chez toi avec générosité, nos soirées d'été à Saint-Paul-lez-Durance et Vinon-sur-Verdon me manqueront.

Je tiens à remercier les autres collaborateurs qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Merci à **Martiane Cabié** pour son aide précieuse dans la réalisation d'échantillons. Merci aux membres de la plateforme JANNuS Orsay, en particulier à **Cédric Baumier**. *Special thanks to **Marat Khafizov** from Ohio State University for his precious help in the development of the Rate Theory model.*

Je remercie aussi chaleureusement mes collègues de la plateforme JANNuS Saclay, avec qui ça a été un véritable plaisir de travailler pendant ces trois ans. J'espère, dans ma carrière, pouvoir un jour retrouver un endroit où je serai entouré de personnes aussi agréables que vous. Merci à vous pour nos discussions et nos rires qui ont agrémenté nos repas et cafés de la manière la plus plaisante qui soit. Citer vos qualités (nombreuses à ne pas en douter) pour chacun d'entre vous serait trop long, mais il reste important pour moi de tous vous mentionner (dans un ordre alphabétique pour ne pas faire de jaloux), dans ce texte qui me tient à cœur tout comme vous me tenez à cœur : **Clément Bernard, Pierre Billaud, Didier Bossu, Hervé Martin, Frédéric Nozais, Benoît Ridard, Guilhem Sagnes** et **Richard Tchalla**. Je veux aussi remercier les anciens de JANNuS pour qui je garde également beaucoup de sympathie : **Marie Loyer-Prost**, avec toi les discussions étaient toujours intéressantes ; **Laurent Roux**, merci pour tous nos rires ensemble (mon plus grand regret restera de n'avoir pu te vaincre au badminton...).

Je tiens à remercier à présent mes amis doctorants **Lisa Lefort** et **Jean-Baptiste Pruvo**. J'ai eu beaucoup de plaisir à partager ce bureau avec vous, où régnait toujours bien-être et réjouissance. Cette atmosphère me manquera. J'ai bon espoir que notre amitié perdure au-delà de nos thèses. Un grand merci également à mes autres amis de la SRMP que j'affectionne particulièrement : **Thomas Bilyk, Antoine Dartois, Thomas Leveau, Maxime Malingre, Daphné Da Fonseca**. Merci également aux autres jeunes chercheurs passés par JANNuS, avec qui j'ai toujours pris plaisir à échanger : **Thomas Rieger, Sandra Rachdi, Achraf Belghoul** et **Tommy Cloutier**. Plus généralement, merci à tous les doctorants et stagiaires de Paris-Saclay et Cadarache que j'ai côtoyé au cours de ma thèse (il apparaît que les grands esprits se rencontrent dans les bars).

Pour finir, merci à ma famille et mes amis qui m'ont soutenu pendant ces trois ans. Je remercie en particulier mes parents qui ont toujours cru en moi. Mon but premier a toujours été de vous rendre fiers de moi. Et comme on ne le dit jamais assez, maman, papa, je vous aime.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre I : Etude bibliographique	8
1. Le combustible nucléaire et son évolution en réacteur.....	9
1.1. Structure et propriétés d'UO ₂	9
1.2. Fission nucléaire, fragments et produits de fission.....	9
1.3. Irradiation en réacteur d'UO ₂	11
1.4. Conclusion.....	14
2. Irradiation aux ions d'UO ₂	15
2.1. Pertes d'énergie	15
2.1.1. Pertes d'énergie balistique.....	16
2.1.2. Pertes d'énergie électronique	17
2.2. Défauts ponctuels	18
2.2.1. Création et évolution des défauts ponctuels au cours du temps	18
2.2.2. Évolution des défauts ponctuels dans la cascade de collisions.....	20
2.2.3. Migration des défauts ponctuels	22
2.2.4. Etude expérimentale du désordre local.....	24
2.3. Boucles de dislocation.....	26
2.3.1. Généralités sur les dislocations	26
2.3.2. Types de boucles	27
2.3.3. Évolution des boucles de dislocation sous irradiation aux ions	29
2.4. Autres défauts étendus.....	34
2.4.1. Évolution des cavités sous irradiation aux ions.....	34
2.4.2. Formation de traces d'ions	35
2.5. Conclusion.....	35
3. Effet couplé de l'endommagement balistique et électronique dans UO ₂	36
3.1. Irradiations aux ions en double faisceau séquentiel	36
3.2. Irradiations aux ions en double faisceau simultané	38
3.2.1. Influence de la contribution électronique	38
3.2.2. Influence du niveau de pertes d'énergie électronique	41
4. Conclusion : positionnement de la thèse par rapport à la littérature.....	44
Chapitre II : Méthodologie	45
1. Préparation et irradiation des échantillons d'UO ₂	46
1.1. Démarche expérimentale.....	46
1.2. Préparation des échantillons	46
1.2.1. Disques	46

1.2.2.	Lames minces par tripode – vue plane	47
1.2.3.	Lames minces par FIB – vue transverse	49
1.3.	Irradiations aux ions	50
1.3.1.	Irradiations à JANNuS Orsay (MET <i>in situ</i>)	50
1.3.2.	Irradiations à JANNuS Saclay (MET <i>ex situ</i> & spectroscopie Raman)	51
1.3.3.	Paramètres d’irradiation (Iradina)	51
2.	Outils de caractérisation	54
2.1.	Microscopie Electronique en Transmission	54
2.1.1.	Principe de fonctionnement	54
2.1.2.	Contrastes	55
2.1.3.	Observation des boucles de dislocation	56
2.1.4.	Mesure d’épaisseur par EELS / EFTEM	58
2.1.5.	Mesure des densités et tailles des défauts étendus	60
2.2.	Spectroscopie Raman	62
2.2.1.	Principe de la diffusion Raman	62
2.2.2.	Acquisition de spectres Raman dans UO ₂	63
2.2.3.	Ajustements des spectres Raman dans UO ₂	64
3.	Outil de modélisation : modèle Rate Theory	66
4.	Conclusion	69
Chapitre III : Effet de la température d’irradiation sur le dommage induit par les pertes d’énergie balistique dans UO₂		70
1.	Introduction	71
2.	Etude par Microscopie Electronique en Transmission	73
2.1.	Etude <i>in situ</i> de l’endommagement balistique à -180 et 25 °C (Série A)	73
2.1.1.	Évolution des boucles de dislocation à -180 °C	73
2.1.2.	Effet de la température sur les boucles de dislocation : comparaison avec 25 °C	76
2.2.	Etude <i>ex situ</i> de l’endommagement balistique à -180, 25 et 800 °C (Série B)	77
2.2.1.	Évolution globale des boucles de dislocation à 25 °C	77
2.2.2.	Répartition des boucles en fonction de la profondeur d’irradiation à 25 °C	80
2.2.3.	Évolution globale des boucles de dislocation à -180, 25 et 800 °C	82
2.2.4.	Répartition des boucles en fonction de la profondeur d’irradiation à -180, 25 et 800 °C	85
2.2.5.	Effet des paramètres d’irradiation sur les objets lacunaires	86
2.2.6.	Choix de la zone de profondeur à étudier dans les disques irradiés	88
2.3.	Comparaison entre les séries A et B	89
2.4.	Discussion	90
2.4.1.	Utilisation du modèle Rate Theory dans les lames minces (Série A)	90
2.4.2.	Utilisation du modèle Rate Theory dans les disques (Série B)	97

3.	Etude par spectroscopie Raman.....	100
3.1.	Etude de l'effet de la température d'irradiation sur le désordre cristallin	100
3.1.1.	Etude <i>in situ</i> de l'évolution du désordre à -180 et 25 °C (Série C)	100
3.1.2.	Etude <i>ex situ</i> de l'évolution du désordre à 25 et 800 °C (Série D).....	102
3.2.	Etude de l'effet des recuits sur le désordre cristallin.....	104
3.3.	Évolution des concentrations en monomères calculées par le modèle Rate Theory	105
3.4.	Discussion	107
3.4.1.	Comparaison entre <i>ex situ</i> et <i>in situ</i> à 25 °C.....	107
3.4.2.	Effet de la température d'irradiation et de recuit sur l'évolution des bandes du spectre Raman d'UO ₂	109
4.	Conclusion.....	115
Chapitre IV : Effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO₂.....		118
1.	Introduction	119
2.	Etude par Microscopie Electronique en Transmission	120
2.1.	Etude <i>in situ</i> du couplage à -180 et 25 °C (Série A).....	120
2.1.1.	Effet du couplage sur les boucles de dislocation à -180 °C.....	120
2.1.2.	Effet de la température sur le couplage : comparaison avec 25 °C	126
2.2.	Etude <i>ex situ</i> du couplage à 25 et 800 °C (Série B).....	127
2.2.1.	Effet global du couplage sur les boucles de dislocation à 25 °C.....	128
2.2.2.	Effet du couplage sur la répartition des boucles à 25 °C.....	129
2.2.3.	Effet global du couplage sur les boucles de dislocation à 800 °C.....	131
2.2.4.	Effet du couplage sur la répartition des boucles à 800 °C.....	132
2.2.5.	Effet du couplage sur les objets lacunaires.....	133
2.3.	Discussion	134
2.3.1.	Utilisation du modèle Rate Theory dans les lames minces (Série A).....	135
2.3.2.	Utilisation du modèle Rate Theory dans les disques (Série B)	140
2.4.	Mise en évidence de boucles fautées dans UO ₂	144
3.	Etude par spectroscopie Raman.....	148
3.1.	Etude de l'effet de la température d'irradiation sur le couplage	148
3.1.1.	Etude <i>in situ</i> du couplage à -180 °C (Série C).....	148
3.1.2.	Etude <i>in situ</i> du couplage à 25 °C (Série C).....	149
3.1.3.	Etude <i>ex situ</i> du couplage à 800 °C (Série D)	151
3.2.	Discussion	152
4.	Conclusion.....	155
Conclusion générale et Perspectives		158
Bibliographie.....		162
Annexe 1 : Présentation des plateformes d'irradiations aux ions.....		169

Introduction générale

De nos jours, l'industrie du nucléaire est un acteur majeur de l'énergie à l'échelle internationale, et particulièrement en France, où elle est la première source de production et de consommation d'électricité (environ 70 %). Les 56 réacteurs nucléaires électrogènes actuellement en fonctionnement sur le territoire français sont issus d'une filière appelée « Réacteurs à Eau Pressurisée » (REP). Cette dernière est également la technologie la plus répandue dans le monde. La production d'électricité dans les REP repose sur la fission nucléaire des atomes d'uranium ; le combustible le plus répandu étant le dioxyde d'uranium (UO_2). Ce dernier est composé à plus de 90 % en masse d'uranium 238, et est enrichi à hauteur de quelques % en uranium 235 ; l'isotope fissile de l'uranium qui va permettre la réaction de fission nucléaire. Le combustible est conditionné sous la forme de pastilles d' UO_2 , empilées dans une gaine scellée aux deux extrémités, dont l'ensemble est appelé crayon. Plusieurs crayons sont réunis dans un squelette pour former ce qui est appelé l'assemblage combustible, placé lui-même dans une cuve remplie d'eau. Cet ensemble constitue le cœur du réacteur. La centrale est constituée de trois circuits d'eau indépendants et fermés : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit de refroidissement. Dans un premier temps, la réaction de fission nucléaire des atomes d'uranium est provoquée via l'absorption d'un neutron par un atome d'uranium fissile du combustible (^{235}U). Devenu instable, il se divise en deux nouveaux atomes : les fragments de fission (FF). Également instables, ils se transforment généralement via des expulsions de neutrons et des désintégrations bêta pour devenir des produits de fission stables (PF). Chaque réaction de fission produit en moyenne 2 à 3 neutrons, qui peuvent interagir à leur tour avec un atome d'uranium pour provoquer une nouvelle réaction de fission et ainsi de suite : c'est ce qu'on appelle la réaction en chaîne. Les neutrons peuvent aussi être absorbés par les atomes d'uranium fertiles (^{238}U) qui se transforment en plutonium fissile (^{239}Pu). Ces derniers sont susceptibles de se diviser à leur tour par absorption d'un nouveau neutron. Les neutrons sont ralentis par un fluide modérateur (de l'eau, pour favoriser leur capture par des ^{235}U plutôt que par des ^{238}U) et leur flux est régulé par des barres de contrôle. La réaction de fission est accompagnée d'un grand dégagement d'énergie sous forme de chaleur, qui va augmenter la température de l'eau qui circule autour du cœur (circuit d'eau primaire). Pour empêcher l'eau de se vaporiser, elle est maintenue sous pression. L'eau chaude du circuit primaire est dirigée jusqu'au générateur de vapeur (circuit d'eau secondaire). Sa chaleur entraîne la vaporisation de l'eau du circuit secondaire, vapeur qui va faire tourner une turbine. L'énergie mécanique résultante est convertie en énergie électrique par un alternateur. L'électricité produite peut à présent être distribuée par les lignes à haute tension reliées à la centrale. Après son passage dans la turbine, la vapeur est liquéfiée par le biais d'un condenseur (circuit de refroidissement) alimenté soit par de l'eau froide (prélevée dans une source d'eau à proximité), soit par l'eau refroidie par l'air qui circule dans les tours de refroidissement. Cette eau récupérée est renvoyée dans le générateur de vapeur et peut être à présent réutilisée lors d'un nouveau cycle. Le combustible est périodiquement renouvelé de manière fractionnée, c'est-à-dire qu'il est rechargé en partie (par tiers ou par quart). Chaque rechargement nécessite l'arrêt du réacteur, et donc un cycle de fonctionnement se situe entre deux recharges. Un cycle dure entre 1 et 2 ans, et le combustible peut rester entre 3 et 5 ans en réacteur.

Depuis des décennies, le combustible UO_2 fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques visant à améliorer la compréhension de son comportement pendant le fonctionnement du réacteur. En l'occurrence, les effets d'irradiation (des produits de fission, neutrons, particules, rayonnements...) entraînent des modifications macrostructurales et microstructurales dans le matériau. Néanmoins, le combustible issu du réacteur est difficile à étudier et à manipuler : la radioactivité est très élevée, les durées d'endommagement et de refroidissement sont très longues, mais surtout tous les effets d'endommagement résultant de différentes sources (fragments de fission, sollicitations mécaniques...) se produisent en même temps et en température (qui varie au cours de l'irradiation et avec la position radiale de la pastille).

Ainsi, les irradiations par faisceaux d'ions présentent un grand intérêt pour :

- Reproduire l'endommagement généré par les fragments de fission dans le combustible sans réaction de fission, et donc sans avoir à manipuler des échantillons fortement radioactifs ;
- Reproduire des jours d'irradiations en quelques heures ;
- Réaliser des études à effets séparés en faisant varier les paramètres d'irradiation un à un afin de comprendre leurs effets respectifs. En l'occurrence, il est possible de faire varier la nature des ions, leur énergie, leur flux ou encore la température à laquelle est réalisée l'irradiation.

L'énergie des ions peut être choisie de manière à favoriser un type d'endommagement précis : balistique, avec des ions de basse énergie, ou électronique, avec des ions de haute énergie. Les pertes d'énergie balistique induisent des déplacements d'atomes qui provoquent la formation de défauts (ponctuels ou étendus) dans la microstructure d' UO_2 . Quant aux pertes d'énergie électronique, elles induisent des excitations électroniques et des ionisations qui, sous réserve d'un niveau suffisant, peuvent provoquer la formation de « traces ». Un effet de couplage existe entre ces deux contributions. Dans UO_2 , cette étude sur le couplage entre les pertes d'énergie électronique et balistique a fait l'objet d'une première thèse (M. Bricout, 2017 – 2020). Dans ce travail, il a été mis en évidence que ce couplage a un effet sur la diffusion des défauts ponctuels, qui peuvent s'annihiler par recombinaison ou être absorbés sur des défauts plus larges, ou encore s'agréger pour former des nouveaux défauts étendus. Ainsi, les défauts étendus, tels que les boucles de dislocation, sont fortement impactées par ce couplage puisque leur grossissement et leur évolution vers des lignes de dislocation enchevêtrées peuvent être accélérés.

Cependant, le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 n'a été étudié qu'à température ambiante. Or, la diffusion des défauts varie avec la température, et certains défauts peuvent déjà être mobiles à température ambiante. Cette différence de mobilité peut avoir un impact important sur leur mécanisme d'évolution, notamment dans le cas de l'effet couplé entre les deux contributions. Il est nécessaire d'étudier ce couplage en variant la température d'irradiation. D'une part, en s'affranchissant de son effet, c'est-à-dire en travaillant à très basse température, pour mieux identifier les mécanismes mis en jeu. D'autre part, à haute température, pour se rapprocher de la condition en centrale, où la température varie entre 500 et 1100 °C.

Les dommages induits par l'irradiation modifient les propriétés du combustible (thermiques, mécaniques...). Il est important de connaître l'évolution de ces dommages pour mieux comprendre le comportement du combustible en réacteur, afin d'en améliorer la sûreté et les performances.

Ainsi, au cours de cette thèse, des irradiations aux ions en simple et double faisceau ont été réalisées dans UO_2 , pour différentes énergies et à plusieurs températures. Ces irradiations ont été caractérisées à l'aide de deux techniques : la Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la spectroscopie Raman, toutes deux utilisées pendant ou après les irradiations. Ce couplage de techniques a pour but d'apporter des informations sur la microstructure, à la fois sur les défauts étendus et sur les défauts ponctuels. En parallèle de ces caractérisations, un outil de modélisation a été utilisé : un modèle Rate Theory (RT). Il s'agit d'un modèle simple de prédiction d'évolution des boucles de dislocation sous irradiation. Il vise à apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu lors de l'irradiation ; en particulier, lors du couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique, ainsi que sur l'effet de la température d'irradiation.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

- Le Chapitre I dresse un état de l'art sur les effets d'irradiation dans le combustible nucléaire, et précise le contexte en amont de ce travail.
- Le Chapitre II décrit l'ensemble de la méthodologie mise en œuvre, à travers la démarche expérimentale, et les outils de caractérisation et de simulation utilisés.

- Le Chapitre III présente l'ensemble des résultats de ce travail qui portent sur l'effet de la température d'irradiation sur les dommages induits par les pertes d'énergie balistique dans UO_2 .
- Le Chapitre IV présente l'ensemble des résultats de ce travail concernant l'effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 .

Enfin, le manuscrit s'achève sur une conclusion générale, et les perspectives en lien avec la suite de cette étude sont discutées.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre vise à présenter le contexte scientifique, ainsi qu'à dresser un état de l'art lié à ce travail de thèse.

La première partie introduira les propriétés et caractéristiques du dioxyde d'uranium, puis traitera succinctement de l'évolution de sa microstructure sous irradiation en réacteur. La deuxième partie détaillera les différents mécanismes de pertes d'énergie avant de se consacrer à la création et l'évolution des défauts (ponctuels et étendus) sous irradiation aux ions. La troisième partie traitera en détail de l'effet couplé qui est à prendre en compte entre l'endommagement balistique et électronique dans UO_2 . Enfin, la dernière partie positionnera les thématiques de ce sujet de thèse par rapport aux précédents travaux issus de la littérature.

1. Le combustible nucléaire et son évolution en réacteur

Cette première partie présente quelques caractéristiques principales du dioxyde d'uranium (UO_2), la réaction de fission nucléaire avec la création des produits de fission, et enfin l'évolution générale du combustible sous irradiation en réacteur.

1.1. Structure et propriétés d' UO_2

L' UO_2 est un matériau céramique qui appartient à la famille des oxydes. Sa structure cristallographique est représentée sur la **Figure I-1** :

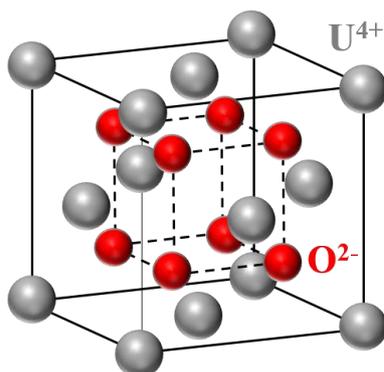


Figure I-1 : Maille élémentaire d' UO_2 .

Elle correspond à une structure de type fluorine (CaF_2), qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Son paramètre de maille est de $547,127 \pm 0,008$ pm et sa masse volumique théorique est de $10,9510 \pm 0,0005$ g.cm⁻³ [1]. L' UO_2 est un cristal ionique, avec une maille élémentaire composée d'anions O^{2-} et de cations U^{4+} . Il existe deux façons possibles de la décrire :

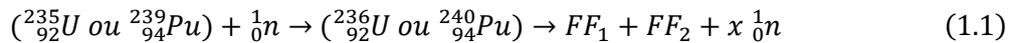
- Les atomes d'uranium forment un réseau cubique face centrée où sont situés, dans les 8 sites tétraédriques, les atomes d'oxygène. Les sites octaédriques, le centre de la maille ainsi que le milieu des arêtes sont des sites vacants.
- Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique primitif, dans lequel les atomes d'uranium sont situés au centre d'un cube sur deux qui n'ont pas de faces communes.

L' UO_2 est un matériau réfractaire avec une forte résistance aux hautes températures : son point de fusion est de 3120 ± 20 K [2]. Cependant, sa conductivité thermique est relativement faible, et diminue avec l'augmentation de la température : elle est d'environ $3,5$ W.m⁻¹.K⁻¹ à 1000 °C, puis $3,0$ W.m⁻¹.K⁻¹ à 1200 °C et enfin d'environ $2,5$ W.m⁻¹.K⁻¹ à 1500 °C [3]. Cette faible conductivité est le paramètre physique responsable des gradients de température importants dans la pastille combustible (entre environ 500 °C à la périphérie des pastilles et 1000 °C au centre).

1.2. Fission nucléaire, fragments et produits de fission

Pendant son utilisation en REP, le combustible UO_2 est soumis à la réaction de fission nucléaire. Elle est induite principalement par l'absorption d'un neutron thermique (énergie cinétique inférieure à $0,025$ eV) par un atome fissile d'uranium 235 du combustible : elle provoque sa division en deux atomes plus légers, appelés fragments de fission. Un des fragment est dit « léger » (avec une énergie comprise entre 90 et 100 MeV) et un autre est dit « lourd » (avec une énergie comprise entre 60 et 70 MeV) [4], [5]. Ils se transforment eux aussi pour devenir les produits de fission stables, en émettant de nouveaux

neutrons ou par des désintégrations bêta. L'atome fissile de plutonium 239 peut aussi provoquer une réaction de fission avec l'absorption d'un neutron. La réaction de fission s'écrit de la façon suivante, avec x le nombre de neutrons émis :



Le nombre moyen de neutrons prompts (neutrons émis par la réaction de fission) est de $2,416 \pm 0,005$ et leur énergie moyenne est de l'ordre de 2 MeV [6], [7]. Ils peuvent être absorbés à leur tour par d'autres atomes U^{235} , ce qui provoque des réactions de fission en chaîne. Chaque réaction de fission libère une énergie égale à $192,9 \pm 0,5$ MeV. La majeure partie de cette énergie est transmise aux fragments de fission ($166,2 \pm 1,3$ MeV), et le reste est réparti entre les particules/rayonnements qui accompagnent la réaction [8].

Les fragments de fission sont des radionucléides (noyaux instables) : ils peuvent se désintégrer pour devenir des noyaux stables. La désintégration correspond au noyau père X instable qui va se transformer en noyau fils Y plus stable. Cette transformation $X \rightarrow Y$ est spontanée, aléatoire et imprévisible. La radioactivité (désintégration des noyaux) s'accompagne de l'émission de particules (α, β^+, β^-) et de la libération d'énergie sous forme de rayonnements électromagnétiques (rayons γ). Les fragments de fission subissent des désintégrations successives jusqu'à se transformer en noyaux stables. Ces désintégrations mènent à la création de produits de fission de différentes natures. Le rendement de fission (le nombre de produits de fission d'une espèce chimique donnée ramené à une fission) dépend de l'énergie du neutron incident. La **Figure I-2** [9] montre la distribution en nombre de masse A des produits de fission après la fission d'un atome d' U^{235} :

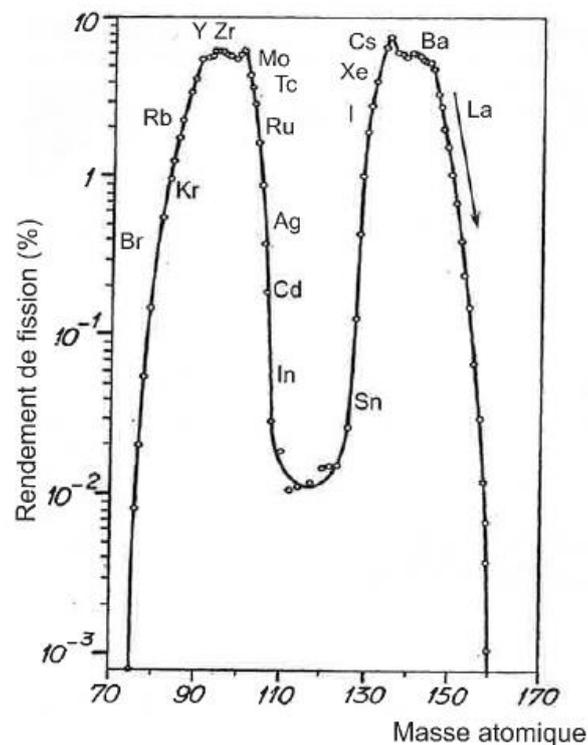


Figure I-2 : Rendement de fission des différentes espèces chimiques créées après l'absorption d'un neutron thermique par un atome fissile U^{235} [9].

Les produits de fission peuvent être gazeux (xénon, krypton et hélium), volatiles ou solides (éléments métalliques ou éléments formant des oxydes solubles ou insolubles).

Pendant leur parcours dans la matière, les produits de fission perdent progressivement leur énergie cinétique via des collisions avec les noyaux ou les électrons du combustible (jusqu'à s'implanter dans le matériau). C'est leur énergie cinétique qui va déterminer la nature de ces collisions et le type d'endommagement que la matière va subir. Les deux types d'interactions entre les produits de fission et le combustible sont :

- Les collisions élastiques entre les produits de fission et les noyaux d' UO_2 : elles correspondent à des pertes d'énergie balistique (ou nucléaire). Elles provoquent des déplacements atomiques (atomes éjectés hors de leur site cristallin initial), ce qui induit la création de défauts ponctuels, pouvant aussi mener à la création de défauts étendus (boucles de dislocation, bulles/cavités).
- Les collisions inélastiques entre les produits de fission et les électrons des noyaux d' UO_2 : elles correspondent à des pertes d'énergie électronique. Elles provoquent des excitations électroniques et des ionisations.

Ces processus de pertes d'énergie balistique et électronique seront développés plus en détail dans la deuxième partie qui présentera les interactions ion – matière.

1.3. Irradiation en réacteur d' UO_2

Lors de son utilisation en réacteur, le combustible UO_2 est ainsi soumis à l'irradiation simultanée des neutrons, particules α et β , rayonnements γ et produits de fission. Ainsi, de nombreuses modifications macrostructurales et microstructurales se produisent dans le matériau. Le cycle total d'irradiation du combustible dure entre 3 et 5 ans. L'usure du combustible peut être évaluée grâce au taux de combustion (*burn-up*), qui mesure sa fraction consommée pour produire de l'énergie. Ce taux est mesuré en GigaWatt jour par tonne d'uranium (GWj/tU).

À l'échelle macroscopique, l'élévation de température dans la pastille est due aux réactions de fission, couplée au refroidissement par l'eau du fluide caloporteur de la gaine, ainsi qu'à la faible conductivité thermique du combustible. Cette élévation de température induit une dilatation thermique différentielle et un fort gradient de température dans la pastille, entre sa périphérie (en contact avec la gaine, environ 400 – 500 °C) et son centre (environ 1000 – 1200 °C). Cela entraîne sa fissuration dès le début de l'irradiation, et elle prend également une forme de « diabolo », c'est-à-dire que l'augmentation de son diamètre est plus importante à ses extrémités qu'en son plan médian. Ce phénomène est représenté sur la **Figure I-3** [10] :

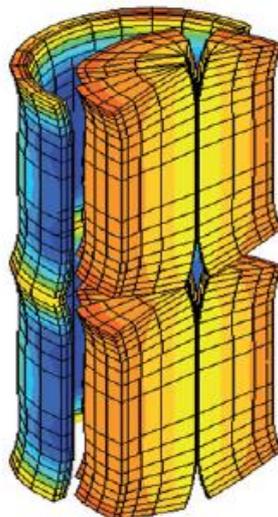


Figure I-3 : Illustration de la fissuration et de la mise en diabolo des pastilles d' UO_2 [10].

Les réactions de fission vont également induire des phénomènes de gonflement de la pastille. La production de deux produits de fission pour un seul noyau d'uranium va avoir pour effet d'augmenter le volume de la pastille tout au long de l'irradiation. Pour les conditions nominales d'irradiation, ce gonflement est d'environ 0,06 à 0,07 % par GWj/tU. De plus, certains produits de fission participent davantage à ce gonflement en précipitant sous forme de bulles par exemple. D'une part, le fluage sous irradiation de la gaine en Zircaloy (alliage de zirconium) contribue à réduire le jeu entre les pastilles et la gaine. Au bout d'un certain temps (environ 2 – 3 ans), le jeu initial qui existait entre la pastille et la gaine aura disparu. La formation d'une couche de zircone aux points de contacts conduit à un accrochage entre la gaine et le combustible.

Au niveau microstructural, le combustible présente de fortes variations en fonction du taux de combustion et de la position le long du rayon de la pastille (le long du gradient thermique). Pour de forts taux de combustion (> 50 GWj/tU), une zone particulière dite « HBS » (*high burn-up structure*, ou *rim structure*) est observée à la périphérie des pastilles [11,12]. En effet, dans cette zone une concentration accrue de ^{239}Pu fissile, formé par capture neutronique à partir de l'isotope ^{238}U fertile, conduit localement à un taux de fission plus élevé que dans le reste de la pastille. L'intensification des dommages causés par l'irradiation, associée à la faible température, conduit à la restructuration du combustible et à la formation de la zone HBS.

Cette dernière, observable par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), est montrée sur la **Figure I-4** [12] :

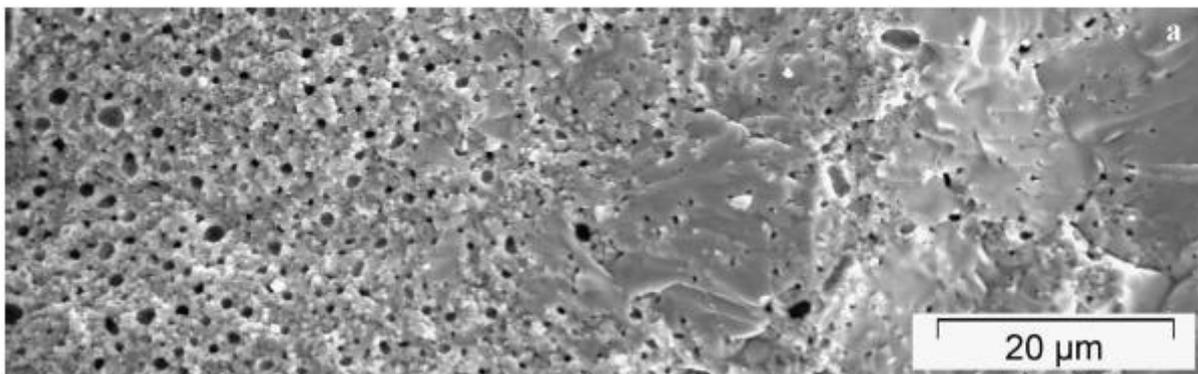


Figure I-4 : Micrographie MEB qui révèle la zone HBS dans la périphérie d'une pastille combustible irradiée en réacteur avec un taux de combustion de 78 GWj/tU. La zone en périphérie est située à gauche [12].

D'après l'étude de Sonoda *et al.* [11], le seuil de formation de la zone HBS dépend du taux de combustion et de la température. Au-delà de 1100 °C, elle n'est plus observable. Cette zone se caractérise par une subdivision des grains initiaux, induite par des phénomènes de polygonisation [13,14] ou de recristallisation [15,16] (selon les auteurs), pour lesquels une diminution significative de leur taille est observée (jusqu'à environ 50 fois plus petite), ainsi qu'une augmentation importante de la concentration en bulles de gaz de fission (jusqu'à 20 % du volume de matière) dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Il se forme également des précipités métalliques.

Proche de la zone centrale des pastilles, pour des combustibles irradiés à fort taux également, la formation de sous-grains faiblement désorientés est observée [17,18]. Les nouveaux sous-grains ont des orientations cristallines proches de celle des grains initiaux et sont souvent associés à des bulles de gaz de fission de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres de diamètre. Dans le reste de la pastille (zone intermédiaire, à mi-rayon), la formation de sous-grains (faiblement ou fortement désorientés) est beaucoup moins importante [25].

Des défauts étendus sont également observés dès les premiers cycles d'irradiation, et évoluent avec le taux de combustion et la position radiale (c'est-à-dire la température). La **Figure I-5** [11] illustre les différents types de défauts étendus dans le combustible utilisé :

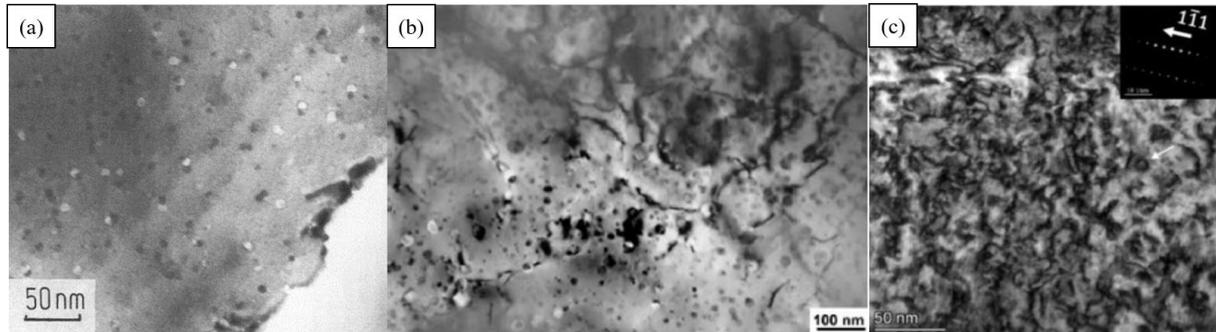


Figure I-5 : Micrographies MET du combustible irradié en réacteur avec un taux de combustion de (a) 49 GWj/tU [19], (b) 55 GWj/tU [11] et (c) 76 GWj/tU [20].

Il est notamment observé la formation de bulles de gaz de fission, qui peuvent être associées à des précipités (**Figure I-5(a)**), ainsi que la présence de boucles d'irradiation, de lignes de dislocation enchevêtrées et de précipités métalliques (**Figure I-5(b)**). Un réseau de lignes de dislocation très enchevêtrées peut aussi se former (**Figure I-5(c)**).

Les bulles de gaz de fission ont une taille qui peut varier entre quelques nanomètres et plusieurs micromètres. Elles peuvent se trouver en position intra-granulaire ou inter-granulaire. Elles sont parfois présentes le long des lignes de dislocation et sont souvent associées aux précipités métalliques (**Figure I-5(b)**).

On distingue également 3 zones radiales distinctes pour les bulles visibles à l'échelle du MEB (de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres) [21,22] :

- Périphérique (où une structure HBS se forme et s'élargit progressivement avec le taux de combustion) ;
- Intermédiaire (présentant le moins de bulles) ;
- Centrale (aussi appelée zone de précipitation, riche en bulles > 100 nm, observable plutôt pour des forts taux de combustion).

Les travaux de thèse récents de R. Dowek [23], sur un combustible irradié à 61,4 GWj/tU, montrent que de la périphérie (HBS) jusqu'à la zone intermédiaire (à mi-rayon) de la pastille, les bulles visibles à l'échelle de MEB sont majoritairement inter-granulaires. À l'inverse, au centre de la pastille, elles sont plutôt intra-granulaires ou entre les sous-grains faiblement désorientés. Entre le centre et la zone intermédiaire, les bulles sont peu nombreuses mais sont présentes surtout entre les grains. Leur taille évolue avec la position radiale (c'est-à-dire avec la température) : elles mesurent en moyenne plusieurs centaines de nanomètres jusqu'à atteindre le micromètre dans la zone HBS. Les plus grandes ont des morphologies parfois très complexes. La densité de ces bulles évolue aussi avec la position radiale, elle est maximale au centre de la pastille ($\sim 10^{18}$ bulles/m³) et diminue à mi-rayon ($\sim 6 \times 10^{16}$ bulles/m³).

À l'échelle du MET, à faible taux de combustion, les caractéristiques des bulles intra-granulaires varient peu avec la température et le taux de combustion : les bulles de gaz de fission intra-granulaires apparaissent dès les premiers temps de l'irradiation et sont réparties de manière homogène. Elles ont une taille de 1 à 3 nm avec une densité de l'ordre de 10^{23} bulles/m³ [24–26]. Cependant, Baker [27] indique qu'il y a un biais de mesure introduit par la microscopie électronique en transmission et par l'utilisation du contraste de Fresnel sur la mesure de la taille des bulles, qui est surestimée. À partir d'environ 40 GWj/tU, et jusqu'à environ 800 – 1000 °C, la population de bulles devient bimodale. Les bulles initiales nanométriques sont toujours présentes mais des bulles plus grandes (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) apparaissent avec une densité de 10^{22} bulles/m³. Ces bulles de quelques nanomètres sont généralement associées à des précipités métalliques de même taille. Ces deux populations de bulles évoluent peu avec le taux de combustion. Au-dessus de 800 °C (proche des zones centrales), quelques bulles avec une taille allant de 20 à 100 nm ont pu être observées, notamment sur les réseaux de dislocations [15,19,26,28].

La formation de lignes de dislocation s'observe déjà pour des faibles taux de combustion (tels que 6 GWj/tU [29]). Les lignes sont parfois associées à des bulles de gaz de fission ou à des précipités métalliques [11,20]. Avec l'augmentation du taux de combustion, la densité de dislocations augmente et des réseaux formant des sous-joints de grains faiblement désorientés sont également observés dès 44 GWj/tU [19,22,29,30]). Des boucles d'irradiation sont également mises en évidence à ce taux de combustion. Les auteurs proposent une saturation de la densité de dislocations vers ce taux de combustion. Cependant, les dislocations étant très enchevêtrées, l'incertitude sur la densité est grande. Il apparaît également que la densité de dislocations est plutôt constante avec la position radiale [19,20]. Cette dernière varie entre 10^9 et 10^{10} cm/cm³ au cours de l'irradiation [19,20,29,30]. Dans ces travaux, les auteurs ont souvent des difficultés pour observer les dislocations. Il n'est donc pas toujours facile de différencier les lignes et les boucles. Ces dernières ont d'ailleurs pu être comptabilisées en même temps. Aucune valeur de densité de boucles n'est disponible à notre connaissance dans des combustibles irradiés en réacteur. Cependant, Whapham et Sheldon [31] ont étudié l'évolution des boucles dans le combustible irradié aux neutrons (température proche de 100 °C). Ils observent la formation d'amas de défauts ponctuels à faible dose, qui grossissent avec l'irradiation pour former des boucles de dislocation de nature interstitielle. À haute dose, les boucles interagissent et forment un réseau de lignes de dislocation enchevêtrées, que les auteurs attribuent à des effets de coalescence.

1.4. Conclusion

Pendant l'irradiation du combustible en réacteur, de nombreuses modifications microstructurales se produisent, avec notamment la création de défauts (ponctuels et étendus). Cependant, en réacteur, tous les effets se produisent en même temps : pertes d'énergie des produits de fission, gradient thermique entre le cœur et la périphérie des pastilles, contraintes mécaniques...

Ainsi, le principal intérêt des irradiations aux ions réside dans le fait qu'elles permettent de réaliser des études à effets séparés, où un seul paramètre (régime de pertes d'énergie, température d'irradiation, flux...) peut être étudié indépendamment des autres.

Dans la partie qui suit, les défauts précédemment mis en évidence dans le combustible irradié (défauts ponctuels, boucles de dislocation...) vont être détaillés, et un état de l'art sur les résultats des irradiations aux ions dans UO₂ sera dressé.

2. Irradiation aux ions d'UO₂

Cette deuxième partie a pour objectif d'explicitier les notions de pertes d'énergie balistique et électronique, puis de développer la création et l'évolution des défauts ponctuels et étendus dans UO₂ irradié aux ions.

2.1. Pertes d'énergie

Lorsqu'on parle de pertes d'énergie, cela correspond à la perte moyenne d'énergie de la particule sur la distance qu'elle parcourt dans le matériau. Comme mentionné dans la première partie, les pertes d'énergie des produits de fission sont de deux types : balistique (collisions élastiques) ou électronique (collisions inélastiques).

La perte d'énergie totale d'une particule correspond à la somme de ses pertes d'énergie balistique et électronique :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{\text{totale}} = \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{\text{nucl}} + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{\text{elec}} \quad (1.2)$$

Les pertes d'énergie peuvent être simulées grâce aux codes SRIM [32] ou Iradina [33]. Ce sont des outils de calcul par méthode Monte Carlo qui permettent de simuler les interactions ion – matière en se basant sur l'approximation des collisions binaires (décrite dans la sous-partie suivante). La **Figure I-6** présente le profil de pertes d'énergie de l'ion Xe 65 MeV (produit de fission fréquent en réacteur), obtenu avec le code Iradina (dont une description complète sera effectuée dans le chapitre II) :

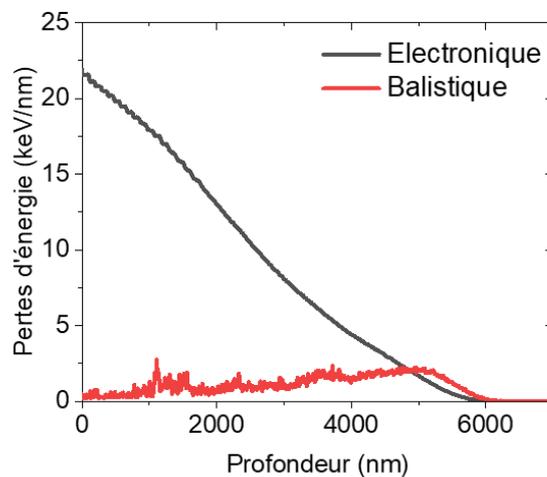


Figure I-6 : Profil des pertes d'énergie électronique et balistique de l'ion Xe 65 MeV dans UO₂, obtenu avec le code Iradina [33].

Au début de son parcours dans la matière (quand son énergie est élevée), l'ion a des interactions essentiellement électroniques avec la matière, tandis qu'en fin de parcours (quand son énergie a diminué) ces interactions deviennent majoritairement balistiques.

Ainsi, le choix de l'énergie de l'ion va permettre de faire varier le ratio de pertes d'énergie électronique / balistique, pour favoriser le type de contribution que l'on veut étudier. Les ions de basse ou haute énergie vont favoriser une contribution balistique ou électronique, respectivement.

2.1.1. Pertes d'énergie balistique

Dans le cas des pertes d'énergie balistique, les ions incidents transfèrent leur énergie aux atomes du matériau cible. Ces interactions sont responsables du déplacement d'atomes hors de leur site cristallin [5]. Lorsqu'un atome est éjecté hors de son site cristallin, il reçoit une partie de l'énergie de l'atome responsable de son déplacement. Avec cette énergie transmise, il est susceptible de causer à son tour le déplacement d'autres atomes, qui répèteront le processus et ainsi de suite : on parle de cascades de collisions (ou cascades de déplacements atomiques). Le premier atome déplacé est appelé *Primary Knock-on Atom* (PKA). Le processus de cascade est représenté sur la **Figure I-7** :

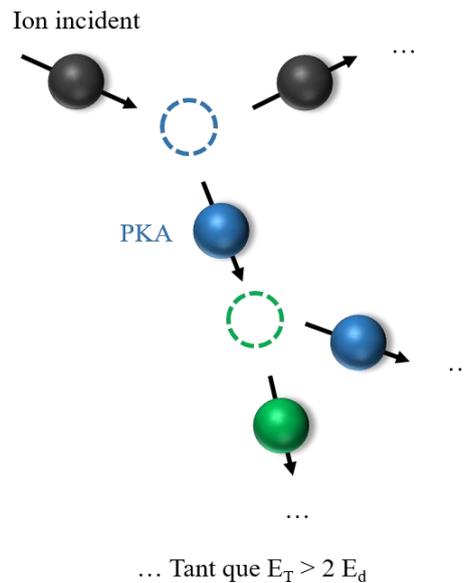


Figure I-7 : Formation d'une cascade de collisions.

Le déplacement d'un atome hors de son site cristallin est déterminé grâce à l'approximation des collisions binaires (*Binary Collision Approximation*, BCA) développée par Kinchin et Pease [34]. Elle consiste à comparer l'énergie transmise (E_T) avec l'énergie seuil de déplacement (E_d) de l'atome cible (énergie minimale pour que cet atome se déplace hors de son site). Il existe 3 cas de figure pour prévoir le comportement de l'atome cible pendant l'interaction [9] :

- $E_T > 2E_d$: l'atome cible est éjecté de son site cristallin et son énergie résiduelle est suffisante pour déplacer un ou plusieurs autres atomes (la cascade de collisions est entretenue).
- $2E_d > E_T > E_d$: l'atome cible est éjecté de son site cristallin mais son énergie n'est pas suffisante pour déplacer un autre atome (l'atome éjecté n'entretient pas la cascade de collisions).
- $E_d > E_T$: l'atome cible n'est pas éjecté. L'interaction ne provoque que la vibration de cet atome, qui fait à son tour vibrer les atomes autour de lui. Cette agitation thermique provoque un échauffement local.

Le nombre d'atomes déplacés s'exprime par la relation suivante :

$$n_d = \frac{E_{0bal}}{2 E_d} \quad (1.3)$$

Avec E_{0bal} la partie balistique de l'énergie de l'ion incident.

La BCA de Kinchin et Pease est imprécise, et en pratique le nombre d'atomes réellement déplacés est inférieur. En effet, si un ion a une énergie légèrement supérieure à $2E_d$, le transfert d'énergie avec l'ion suivant a peu de chance de donner une énergie supérieure à E_d . L'approche NRT (Norgett, Robinson, Torrens) [35] permet de se rapprocher de la réalité en ajoutant à cette dernière relation un facteur correctif :

$$n_{dNRT} = 0,8 \frac{E_{obal}}{2 E_d} \quad (1.4)$$

L'approche NRT est elle aussi imprécise et donc le nombre d'atomes déplacés reste trop grand. Cependant, cette approche est établie en tant que norme et reste donc majoritairement utilisée. À partir de ce nombre d'atomes déplacés, deux grandeurs permettent de caractériser les déplacements atomiques dans une cascade de collisions : le nombre de déplacements par atome (dpa) et le nombre de remplacements par atome (rpa). Les dpa correspondent au rapport entre le nombre d'atomes déplacés et le nombre total d'atomes. Les rpa correspondent au rapport entre le nombre d'atomes déplacés qui sont revenus sur un site du réseau cristallin et le nombre total d'atomes.

2.1.2. Pertes d'énergie électronique

Dans le cas des pertes d'énergie électronique, l'ion incident a une énergie suffisamment importante pour avoir une vitesse proche de celle des électrons de la cible. C'est donc principalement avec eux que l'ion entre en collision, et il peut provoquer deux types d'interactions, représentées sur la **Figure I-8** :

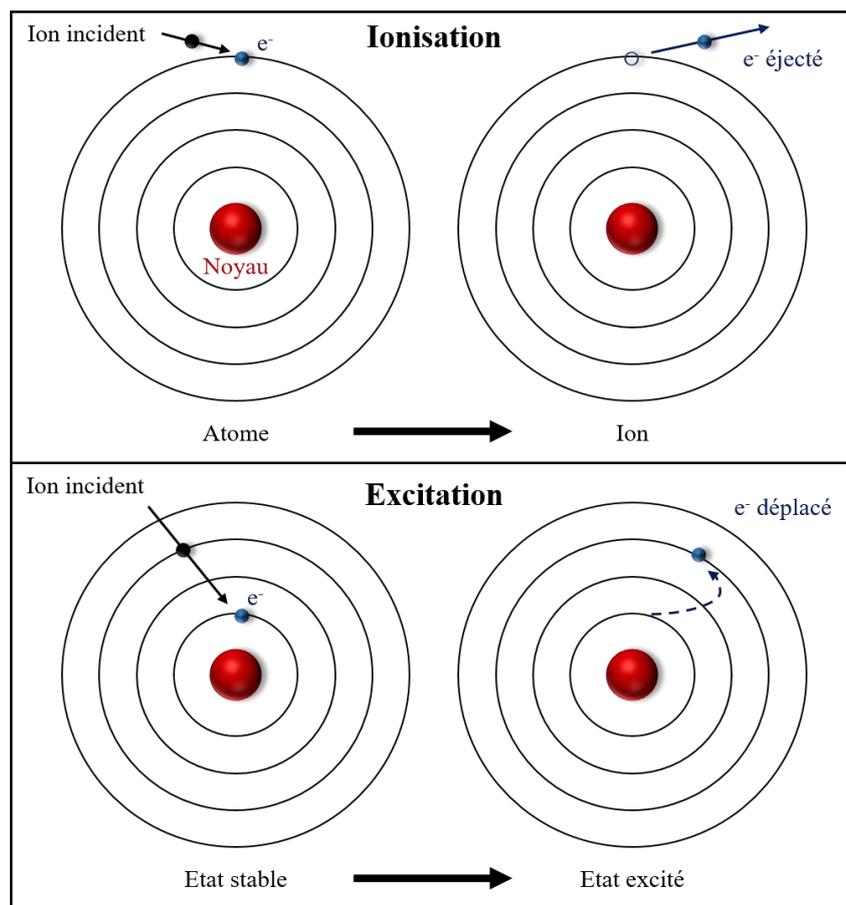


Figure I-8 : Illustrations des mécanismes d'ionisation et d'excitation électronique.

Ces interactions sont les suivantes :

- Ionisation : collision avec un électron de la couche externe de l'atome cible. L'énergie de l'ion incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, il est éjecté.
- Excitation électronique : collision avec un électron proche du noyau de l'atome cible. L'énergie de l'ion incident est inférieure à l'énergie de liaison de l'électron, il n'est pas éjecté mais seulement déplacé vers une couche électronique supérieure.

2.2. Défauts ponctuels

2.2.1. Création et évolution des défauts ponctuels au cours du temps

Dans le matériau réel, la structure cristallographique d' UO_2 va présenter des irrégularités, appelées défauts ponctuels. Une lacune correspond à un site cristallin « vide », où l'atome qui l'occupait est vacant. Lorsqu'un atome se déplace, il peut se positionner soit dans une lacune existante, soit dans un site interstitiel (localisé entre plusieurs sites cristallins) : on parle alors d'atome interstitiel. Ce type d'atome peut être issu de la structure initiale du matériau (auto-interstitiel) ou il peut être externe à la structure du matériau (impureté). Que ce soit dans le cas d'une lacune ou d'un interstitiel, ce type de défauts provoque une distorsion du réseau pour les atomes qui entourent le défaut.

Dans UO_2 , il existe deux types d'associations des défauts ponctuels, illustrées sur la **Figure I-9** :

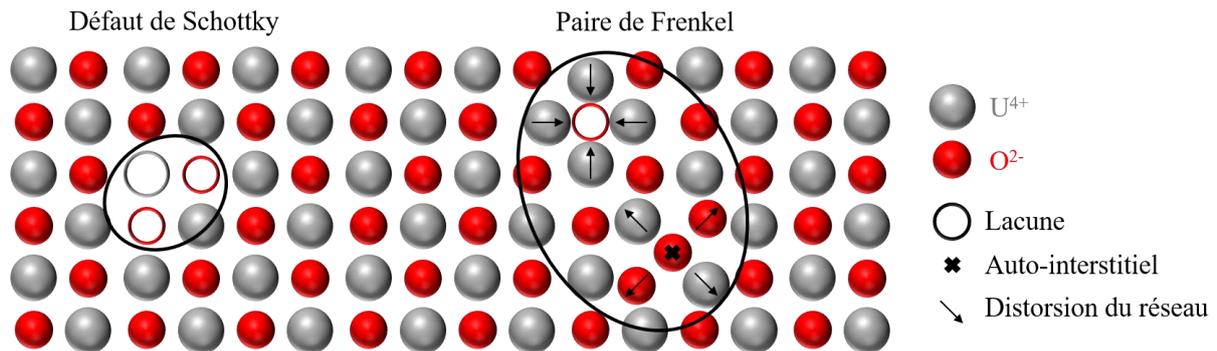


Figure I-9 : Illustration d'un défaut de Schottky et d'une paire de Frenkel.

Lorsqu'on observe l'association de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium, ce type de défaut est qualifié de défaut de Schottky. La même association avec des interstitiels est qualifiée de défaut anti-Schottky. L'association d'une lacune et d'un interstitiel du même élément donne ce qu'on appelle une paire de Frenkel. On parle de paire de Frenkel anionique (lacune et interstitiel de O^{2-}) ou cationique (lacune et interstitiel de U^{4+}). Étant donné que les défauts sont chargés dans UO_2 , ces deux types d'associations contribuent à préserver la neutralité électrique du matériau, tandis que les déplacements de lacunes/interstitiels associés se compensent grâce à la stœchiométrie et aux charges électriques opposées.

Les défauts ponctuels peuvent s'annihiler, et il existe plusieurs modes de recombinaisons :

- La recombinaison élastique des paires de Frenkel : si une lacune et un interstitiel sont suffisamment proches, les vibrations du réseau cristallin peuvent suffire pour les rassembler et pour que l'interstitiel s'annihile dans la lacune. Cette recombinaison est athermique et ainsi ne fait pas intervenir la diffusion [9]. Van Brutzel *et al.* [36], via des calculs de MD (Dynamique Moléculaire, *Molecular Dynamics*), établissent la distance de recombinaison spontanée (en fonction du paramètre de maille d'UO₂, a₀) en dessous de laquelle les paires de Frenkel se recombinent instantanément (< 1 ns). Elle est égale à 6/5 a₀ pour les paires de Frenkel de U et à 4/5 a₀ pour les paires de Frenkel de O.
- La recombinaison thermique des paires de Frenkel : via des mécanismes de diffusion, les défauts ponctuels peuvent se déplacer sur des plus ou moins grandes distances. La diffusion est dépendante de la température. La diffusion des interstitiels étant généralement très grande par rapport à celle des lacunes, ce sont principalement les interstitiels qui vont rencontrer les lacunes [9]. La distance de recombinaison thermique, calculée par Van Brutzel *et al.* [36], est égale à 3/2 a₀ à la fois pour les paires de Frenkel de U et celles de O.
- La disparition sur les puits : certains défauts étendus agissent comme des puits qui peuvent absorber les défauts ponctuels, comme par exemple les joints de grains, les boucles de dislocation ou les cavités.
- L'agrégation : les défauts ponctuels peuvent s'agréger entre eux et former des bi-, tri- lacune / interstitiel et ainsi de suite. Cette agglomération peut conduire à la formation de défauts étendus comme des boucles de dislocation de nature lacunaire ou des cavités dans le cas d'agglomération de lacunes ; des boucles de dislocation de nature interstitielle dans le cas d'agglomération d'interstitiels.

La recombinaison des paires de Frenkel est le type de recombinaison le plus simple. Ce mécanisme contribue aussi de manière importante à la résistance contre l'amorphisation dans UO₂ [36].

La **Figure I-10** [9] présente l'évolution théorique de la concentration des défauts ponctuels en fonction du temps d'irradiation (à noter que ce modèle schématisé est établi pour un corps pur où la diffusion des interstitiels est plus importante que celle des lacunes) :

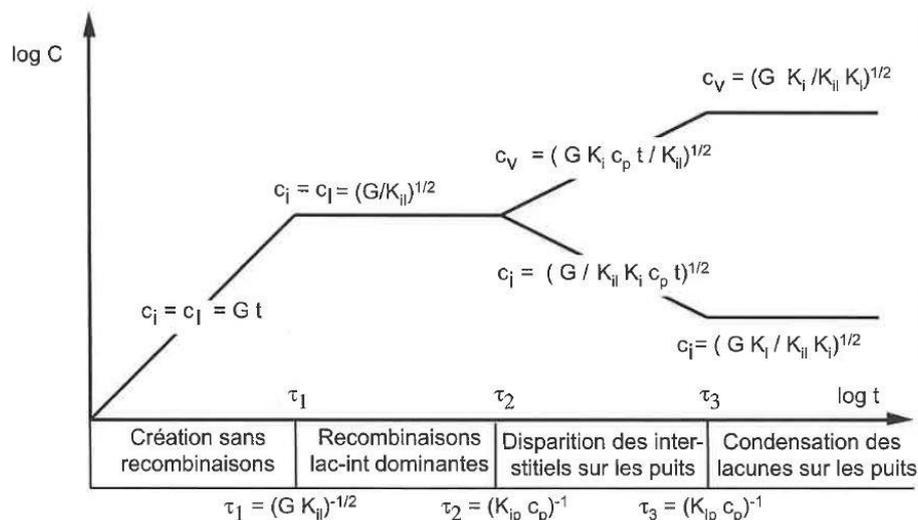


Figure I-10 : Évolution de la concentration en interstitiels (c_i) et en lacunes (c_l ou c_v) en fonction du temps d'irradiation. G est la vitesse de création des défauts ponctuels, c_p la concentration en puits et K les efficacités de disparition des défauts sur les puits. [9].

Au début de l'irradiation, les concentrations en interstitiels et en lacunes sont quasiment nulles et vont augmenter linéairement avec le temps. Au temps τ_1 , les concentrations sont telles que les défauts peuvent se recombinaison facilement, et le système atteint un régime stationnaire des concentrations où autant de défauts se créent que de défauts se recombinaison. Les interstitiels, étant plus mobiles et ayant des interactions plus élevées avec les puits (boucles de dislocation, surfaces), vont commencer peu à peu à diminuer en concentration à partir du temps τ_2 . Plus cette concentration diminue, plus celle des lacunes augmente car moins d'interstitiels sont disponibles pour annihiler les lacunes. Au temps τ_3 , les interstitiels et lacunes s'annihilent à des vitesses différentes sur des puits fixes. Ce nouveau régime stationnaire voit une concentration de lacunes 10^3 à 10^4 fois plus élevée que celle des interstitiels [9].

2.2.2. Évolution des défauts ponctuels dans la cascade de collisions

Dans la littérature, plusieurs études de MD ont permis d'expliciter les phénomènes qui se déroulent lors d'une cascade de collisions dans UO_2 , dans laquelle trois différentes phases se succèdent [37,38]. Ces phases sont représentées sur la **Figure I-11** [38] en projection des atomes selon une direction $\langle 110 \rangle$:

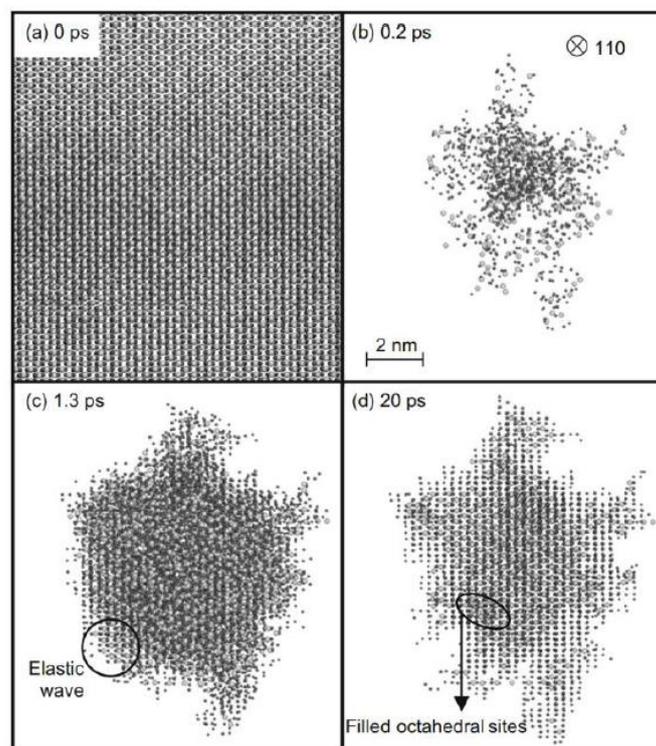


Figure I-11 : Simulation par MD d'une cascade de déplacements induite par un PKA U 10 keV à 700 K. Projection selon une direction $\langle 110 \rangle$ (a) des atomes (b) de l'étape balistique (c) de l'étape fondue (d) de l'étape de recristallisation. Les cercles foncés représentent les atomes d'oxygène et les cercles clairs les atomes d'uranium [38].

D'abord, une phase balistique a lieu, où de nombreuses collisions élastiques se produisent sur un temps très court (de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes), où des branchements de sous-cascades peuvent se créer grâce à l'importante migration des atomes déplacés (b). Il s'ensuit une phase de pointe thermique plus longue (quelques picosecondes) où l'énergie de la cascade est dissipée thermiquement, induisant une dilation de la matrice (c). Enfin, une phase de relaxation encore plus longue (quelques dizaines de picosecondes) se déroule, où la température diminue et une grande partie des défauts ponctuels se recombinaison (d).

Les cascades de déplacements ne sont pas des phénomènes isolés, elles se superposent et provoquent une accumulation des défauts ponctuels qui peuvent s'agglomérer entre eux. La **Figure I-12** montre la superposition de 36 cascades induites avec des PKA de 10 keV à 700 K dans UO_2 [39] :

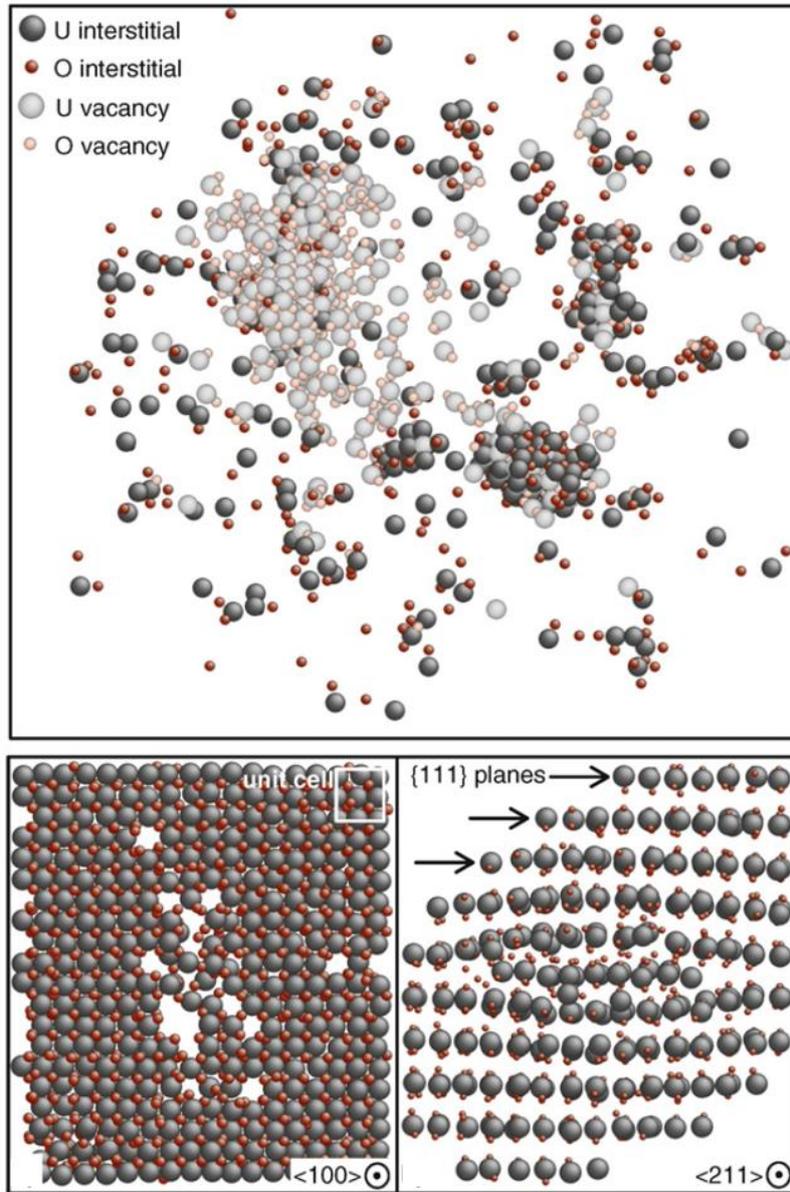


Figure I-12 : Amas de défauts lacunaires et interstitiels, et formation d'une boucle de dislocation après la superposition de 36 cascades induites par des PKA de 10 keV à 700 K dans UO_2 [39].

Sur la figure du haut, des amas de défauts qui se sont formés près du cœur des cascades sont visibles. Il reste également des défauts ponctuels individuels, qui pourront enrichir les amas existants ou s'agglomérer pour en former de nouveaux. La proportion de défauts agrégés augmente avec le nombre de cascades : environ 30 % pour une seule cascade et environ 85 % pour 22 superpositions [40]. Sur la figure du bas, la formation d'une boucle de dislocation interstitielle est observée à partir des amas d'interstitiels qui se sont formés en périphérie des cascades.

2.2.3. Migration des défauts ponctuels

Plusieurs auteurs, via des travaux de recuits dans UO₂ irradié aux ions, ont estimé les températures ou gammes de températures associées aux paliers de migration des différents monomères dans UO₂ (interstitiels d'uranium U_I et d'oxygène O_I, et lacunes d'uranium V_U et d'oxygène V_O). D'après ces travaux :

- Les U_I sont mobiles à – 196 °C [41–44] ;
- Les O_I deviennent mobiles entre 150 et 250 °C [41,42] ;
- Les V_U deviennent mobiles à partir de 600 °C [41–44] ;
- Les V_O deviennent mobiles entre 700 et 800 °C [42].

En se basant sur les modélisations de l'époque, ces auteurs ont associé ces paliers à des valeurs d'énergies de migration pour chaque monomère dans UO₂, qui sont données dans le **Tableau I-1** :

Tableau I-1 : Valeurs d'énergies de migration proposées dans les travaux expérimentaux (basées sur les modélisations) de la littérature, pour l'oxygène et l'uranium dans UO₂.

	Technique	V _O	O _I	V _U	U _I
Soullard (1977) [45]	MET	-	-	2	0,1 – 0,4
Weber (1983) [41]	DRX	-	1,5	2,2	-
Matzke (1987) [46]	RBS-C	0,5 – 0,6	0,8 – 1,0	2,4	-
Turos <i>et al.</i> (1990) [42]	RBS-C	1,7 – 2,8	1	2,4	0,2

Les valeurs déterminées dans ces études sont plutôt en bon accord entre elles. Cependant, bien qu'elles apportent de premières estimations, les expériences ne permettent ni de savoir précisément si c'est un monomère ou une association de défauts ponctuels plus complexe qui diffuse ; ni de différencier les mécanismes de migration, dont dépendent les valeurs d'énergie de migration. C'est pourquoi les modélisations par MD ou DFT (Théorie Fonctionnelle de la Densité, *Density Functional Theory*) sont plus pertinentes pour calculer les valeurs d'énergie de migration, en tenant compte du mécanisme de migration associé. Ces mécanismes sont les suivants :

- Le mécanisme lacunaire $\langle 110 \rangle$: un échange entre une lacune et un atome du réseau se produit selon la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$;
- Le mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$: un échange entre une lacune et un atome du réseau se produit selon la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$;
- Le mécanisme interstitiel direct : un atome positionné en site interstitiel se déplace vers le site interstitiel le plus proche ;
- Le mécanisme interstitiel indirect : un atome positionné en site interstitiel prend la place d'un atome du réseau en le poussant vers un autre site interstitiel.

Les **Tableau I-2** et **Tableau I-3** donnent les valeurs d'énergies de migration pour O et U dans UO₂, respectivement, déterminées par calculs de MD ou DFT selon les mécanismes de migration associés :

Tableau I-2 : Valeurs d'énergies de migration de la littérature, obtenues par calculs pour l'oxygène dans UO₂. Les calculs réalisés pour des défauts chargés sont indiqués entre parenthèses.

	Méthode de calcul	V _O selon $\langle 110 \rangle$	V _O selon $\langle 100 \rangle$	O _I direct	O _I indirect
Gupta <i>et al.</i> (2010) [47]	DFT + U	2,45	1,01	2,14	1,13
Dorado <i>et al.</i> (2010) [48]	DFT + U	2,7	1,2	3,6	1,1
Dorado <i>et al.</i> (2011) [49]	DFT + U	2,47	0,67	3,22	0,93
Vathonne (2014) [50]	DFT + U	1,76 2,13 (V _O ²⁺)	0,38 0,4 (V _O ²⁺)	1,59 -	1,14 0,48 (O _I ²⁻)
Mbongo <i>et al.</i> (2020) [51]	MD	-	0,68 – 0,87	-	0,8 – 1,06
Chen <i>et al.</i> (2023) [52]	MD	3,8	0,24 – 0,25	-	-
Singh <i>et al.</i> (2024) [53]	DFT + U	-	0,84	-	-

Tableau I-3 : Valeurs d'énergies de migration de la littérature, obtenues par calculs pour l'uranium dans UO₂. Les calculs réalisés pour des défauts chargés sont indiqués entre parenthèses.

	Méthode de calcul	V _U selon $\langle 110 \rangle$	V _U selon $\langle 100 \rangle$	U _I direct	U _I indirect
Dorado <i>et al.</i> (2010) [48]	DFT + U	-	4,4	-	5,8
Andersson <i>et al.</i> (2011) [54]	DFT + U	-	4,81	-	-
Dorado <i>et al.</i> (2012) [55]	DFT + U	5,5 – 6,1	7,2 – 7,6	7,9 – 8,8	4,1 – 4,7
Vathonne (2014) [50]	DFT + U	-	3,97 3,49 (V _U ⁴⁺)	-	-
Singh <i>et al.</i> (2024) [53]	DFT + U	-	5,38	-	-

Bien que des dispersions importantes existent entre certains auteurs, les études s'accordent à dire que le sous-réseau oxygène possède des énergies de migration plus faibles que le sous-réseau uranium. Pour l'oxygène, tous les auteurs s'accordent sur le fait que les énergies de migration sont plus élevées dans le cas du mécanisme lacunaire selon $\langle 110 \rangle$ par rapport à $\langle 100 \rangle$, ainsi que dans le cas du mécanisme interstitiel direct par rapport à indirect. Pour l'uranium, la comparaison est plus difficile : les valeurs d'énergies de migration obtenues sont très élevées, et la plupart des auteurs n'ont considéré qu'un seul mécanisme.

Il est particulièrement intéressant de constater que les valeurs d'énergie de migration pour les interstitiels d'uranium diffèrent grandement entre les récentes (cf. **Tableau I-3**) et les anciennes études (cf. **Tableau I-1**). Pour rappel, ces dernières se basent sur d'anciennes modélisations moins précises que celles plus récentes de DFT+U / MD. En l'occurrence, les calculs récents de MD de Liu *et al.* [56] suggèrent le mécanisme suivant pour le comportement des interstitiels :

- Les interstitiels s'agglomèrent en anti-Schottky ;
- Les anti-Schottky s'agrègent ensemble pour former des amas de bi- et tri-anti-Schottky. Ces nouveaux amas d'interstitiels migrent plus rapidement que les mono-anti-Schottky et que l'interstitiel d'uranium seul. Par ailleurs, dans leur étude récente, Garmon *et al.* [57] ont étudié l'impact de la taille de l'amas (N) sur sa migration : sa mobilité atteint son maximum pour $N = 4$ (12 interstitiels), avant de diminuer pour les N suivants.
- Ces amas anti-Schottky peuvent se transformer en boucle de Frank fautée $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ pour un nombre relativement faible d'anti-Schottky regroupés, c'est-à-dire dès 10 anti-Schottky.

Il apparaît donc que la diffusion des interstitiels est accélérée dans le cas d'amas anti-Schottky plutôt que dans le cas du monomère seul. Il est possible que les faibles valeurs associées à la migration des interstitiels d'uranium, issues des anciennes études expérimentales (cf. **Tableau I-1**), traduisent en réalité de la diffusion de ces amas d'interstitiels.

2.2.4. Etude expérimentale du désordre local

Certaines techniques expérimentales permettent d'étudier l'évolution des défauts ponctuels dans la microstructure sous irradiation. Par exemple, la Spectroscopie d'Annihilation de Positons (*Positron Annihilation Spectroscopy*, PAS) est une technique sensible aux défauts lacunaires, dans lesquels les positons sont piégés et s'annihilent avec les électrons du milieu. Dans son travail de thèse, M. Gérardin [58] a étudié l'évolution des défauts lacunaires pendant l'irradiation et le recuit d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV et Xe 0,8 MeV. Tout d'abord, les défauts lacunaires induits par ces irradiations et détectés par les positons sont principalement des défauts associés à la lacune d'uranium (mono-lacune V_U, bi-lacune V_UV_O, défaut de Schottky V_U2V_O, tétra-lacunes 2V_UV_O ou encore di-Schottky). Les caractéristiques d'annihilation sont si proches entre ces différents types de défauts qu'il n'est pas possible de les distinguer. La concentration de ces défauts augmente avec la fluence, mais au-delà de 5×10^{13} ions/cm², les caractéristiques d'annihilations des positons atteignent un état de saturation. Deux mécanismes distincts peuvent expliquer cet état : soit la concentration de défauts lacunaires atteint effectivement une saturation, soit la concentration de défauts lacunaires est si élevée que tous les positons sont piégés, ce qui empêche l'identification d'une éventuelle augmentation de la concentration. Une étape de recuit a été mise en évidence entre 25 °C et 600 °C. Cette dernière peut correspondre soit à une diminution de la concentration en défauts lacunaires (ce qui pourrait être lié à l'annihilation des lacunes via l'activation de la diffusion d'interstitiels dans cette gamme de température) ou à un changement de proportion entre différents types de défauts. La recombinaison des interstitiels d'oxygène (supposés mobiles autour de 200 °C) avec les lacunes d'oxygène pourrait expliquer cette diminution. Il est aussi possible que les lacunes d'uranium, supposées mobiles aux alentours de 600 °C, puissent également faire évoluer la microstructure. Cependant, avec cette même technique, Labrim *et al.* [59] estiment l'activation de la diffusion des lacunes d'uranium à 800 °C, contrairement aux travaux antérieurs qui proposaient 600 °C [41–44].

Une autre technique qui permet de suivre l'évolution du désordre local dans UO₂ sous irradiation est la spectroscopie Raman. Cette technique, qui constitue l'une des deux techniques mises en œuvre dans ce travail de thèse, sera présentée en détail dans le chapitre II. Dans la littérature, plusieurs études par spectroscopie Raman ont été réalisées dans le but d'étudier l'évolution du désordre lié aux défauts ponctuels dans la structure cristalline d'UO₂. Ces différentes études ont permis de montrer les différentes bandes qui existent sur son spectre Raman, tout en tentant de comprendre leur nature. Ces bandes sont présentées sur la **Figure I-13** [60], qui montre l'évolution du spectre Raman d'UO₂ avec l'irradiation :

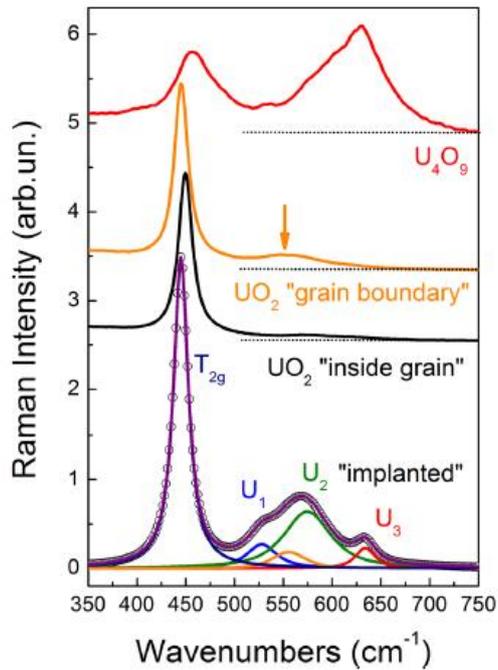


Figure I-13 : Spectre Raman d'UO₂ non-irradié et irradié avec des ions He 25 MeV à une fluence de $1,6 \times 10^{16}$ He/cm², dans l'intervalle de nombre d'ondes 350 – 750 cm⁻¹, acquis avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm [60].

Dans cette partie du spectre, on retrouve :

- A 445 cm⁻¹, la bande T_{2g}, qui correspond au mode triplement dégénéré (actif en Raman), bande caractéristique des matériaux de structure fluorine [61]. Elle est associée à la vibration d'un groupement composé d'un atome U et des atomes O qui l'entourent.
- A 527 cm⁻¹, la bande U₁, dont l'interprétation est toujours en cours dans la littérature.
- A 574 cm⁻¹, la bande LO (parfois appelée U₂ dans certains travaux), qui correspond au mode non-dégénéré longitudinal optique (actif en infra-rouge) [61]. Elle est normalement interdite en signal Raman, mais elle apparaît avec la perte de symétrie dans la structure cristalline, et est associée à la vibration d'une liaison U – O (élongation ou compression).
- A 634 cm⁻¹, la bande U₃, dont l'interprétation est également toujours en cours dans la littérature.
- A 475 cm⁻¹, la bande U₄ (non visible ici mais mis en évidence par d'autres auteurs [62]). Cette dernière évolue très peu avec l'irradiation, mais elle sera prise en compte dans les ajustements de spectres de cette étude (qui seront décrits dans le chapitre II).

Les trois bandes U₁, LO et U₃ sont communément appelées ensemble « le triplet de défauts ». Les trois montrent une évolution sous l'effet de l'irradiation, avec leur intensité qui augmente. Toutefois, cette augmentation n'est ni linéaire ni proportionnelle entre ces trois bandes, et varie selon les conditions d'irradiation. Quant à la bande T_{2g}, sa largeur augmente avec l'irradiation.

À l'heure actuelle, l'interprétation de la nature des bandes du spectres Raman d'UO₂ qui évoluent avec l'irradiation est compliquée. C'est pourquoi ceci ne sera pas discuté dans ce chapitre mais dans le chapitre III, directement en lien avec les résultats obtenus au cours de ce travail.

2.3. Boucles de dislocation

2.3.1. Généralités sur les dislocations

Lorsque des discontinuités sont observées dans l'espace idéal entre des plans du réseau cristallin, il s'agit de défauts linéaires appelés dislocations. Les dislocations sont définies par :

- La direction de leur ligne de discontinuité ξ ;
- Leur vecteur de Burgers \vec{b} .

Le vecteur de Burgers peut-être défini par la notion de circuit de Burgers, illustrée sur la **Figure I-14** [63] :

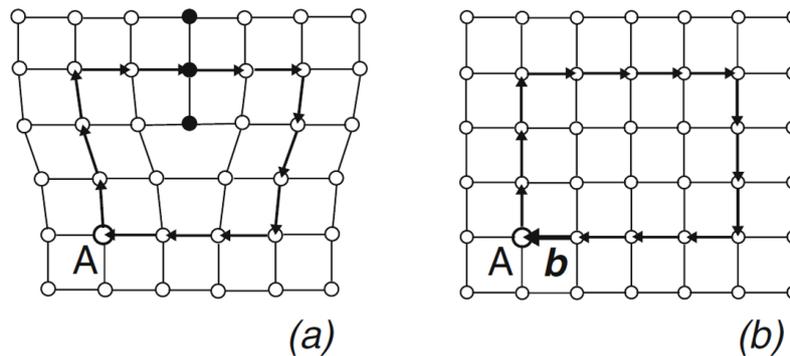


Figure I-14 : Illustration du circuit de Burgers dans un réseau (a) imparfait (b) parfait [63].

Dans le réseau imparfait (**Figure I-14(a)**), la ligne de discontinuité est entourée par un chemin fermé (circuit de Burgers). Le circuit est défini par un certain nombre de pas : il commence et s'arrête au point A. Dans le réseau parfait (**Figure I-14(b)**), si on répète le même chemin il manque à présent un pas pour fermer le circuit. Le vecteur du pas supplémentaire est le vecteur de Burgers. La norme $\|\vec{b}\|$ du vecteur de Burgers représente l'amplitude de la déformation engendrée par la dislocation.

La valeur de l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de discontinuité permet de déterminer le caractère de la dislocation. En effet, il existe trois types de dislocations, qui sont illustrées sur la **Figure I-15** [63], [64] :

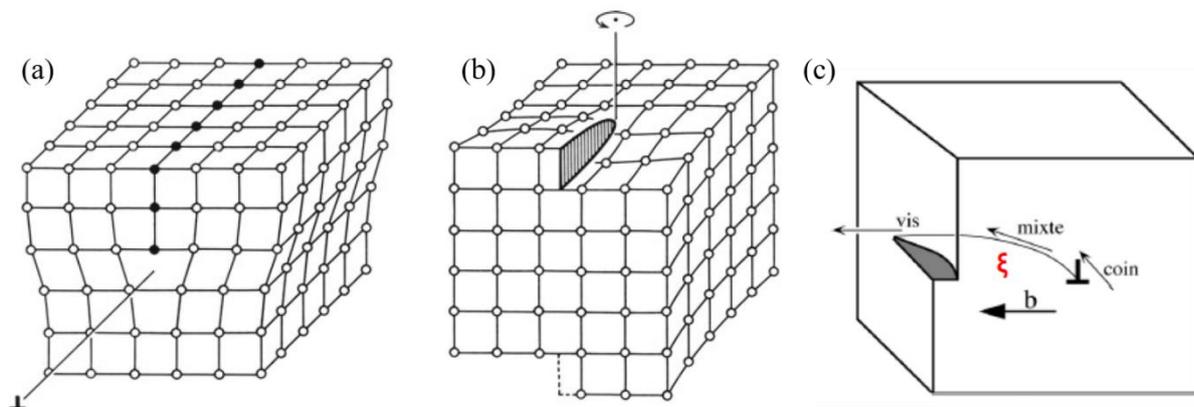


Figure I-15 : Illustration, dans un réseau cubique, d'une dislocation (a) coin (b) vis [63] (c) mixte [64].

Ces types de dislocations sont :

- Les dislocations coin (**Figure I-15(a)**) : cas de figure où \vec{b} et ζ sont perpendiculaires (angle = 90 °). Un demi-plan du réseau est inséré ou supprimé, les deux plans situés de part et d'autre de ce plan s'éloignent ou se rapprochent afin de se positionner à distance égale à la distance initiale qui sépare deux plans entre eux.
- Les dislocations vis (**Figure I-15(b)**) : cas de figure où \vec{b} et ζ sont parallèles (angle = 0 °). Chaque point du plan perpendiculaire à la direction de la ligne de discontinuité monte d'un pas égal à $\|\vec{b}\|$ et ce à chaque fois que la trajectoire qui entoure la dislocation effectue un tour. Il est possible de se représenter ce phénomène comme une hélice.
- Les dislocations mixtes (**Figure I-15(c)**) : cas de figure où l'angle entre \vec{b} et ζ est quelconque. C'est un cas de dislocation intermédiaire entre coin et vis.

2.3.2. Types de boucles

Dans le cas où une dislocation émerge en surface ou sur une interface, elle est qualifiée de ligne de dislocation. Lorsqu'une dislocation se referme sur elle-même, elle est qualifiée de boucle de dislocation. On peut distinguer deux types de boucles de dislocation, représentés sur la **Figure I-16** [64], [65] :

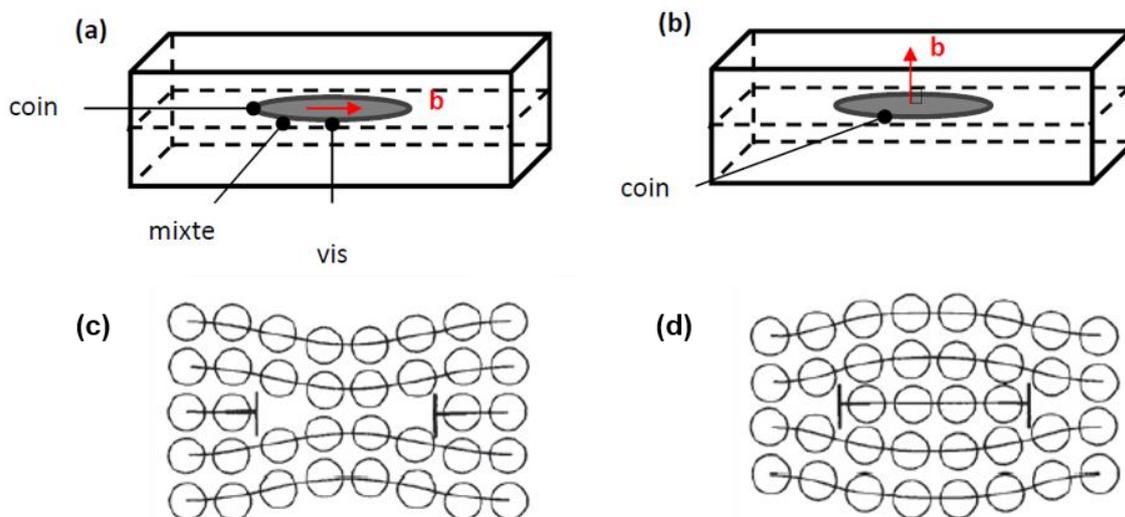


Figure I-16 : Illustration d'une boucle de dislocation (a) de cisaillement (b) prismatique pure [64] (c) prismatique lacunaire (d) prismatique interstitielle [65].

Ces deux types de boucles sont :

- Les boucles de cisaillement (**Figure I-16(a)**) : elles sont susceptibles de se former lorsque des mouvements de dislocations induits par une contrainte mécanique se produisent. Dans ce cas de figure, le vecteur de Burgers est contenu dans le plan de glissement de la boucle. Ce type de boucle présente des parties des trois types de dislocations (coin, vis, mixte).

- Les boucles prismatiques : dans ce cas de figure, le vecteur de Burgers n'est pas situé dans le plan qui contient la boucle de dislocation. De plus, si le vecteur de Burgers est perpendiculaire au plan qui contient la boucle, il s'agit d'une boucle prismatique pure (**Figure I-16(b)**) : c'est une boucle de dislocation purement coin [63]. Les boucles prismatiques peuvent être lacunaires (**Figure I-16(c)**) ou interstitielles (**Figure I-16(d)**). Les boucles prismatiques interstitielles (respectivement lacunaires) grossissent par absorption d'interstitiels (respectivement lacunes) et rétrécissent par absorption de lacunes (respectivement interstitiels).

Pour finir, les boucles de dislocation prismatiques peuvent être dites parfaites (ou non-fautées) ou imparfaites (ou fautées). Elles sont représentées sur la **Figure I-17** dans le cas d' UO_2 [64] :

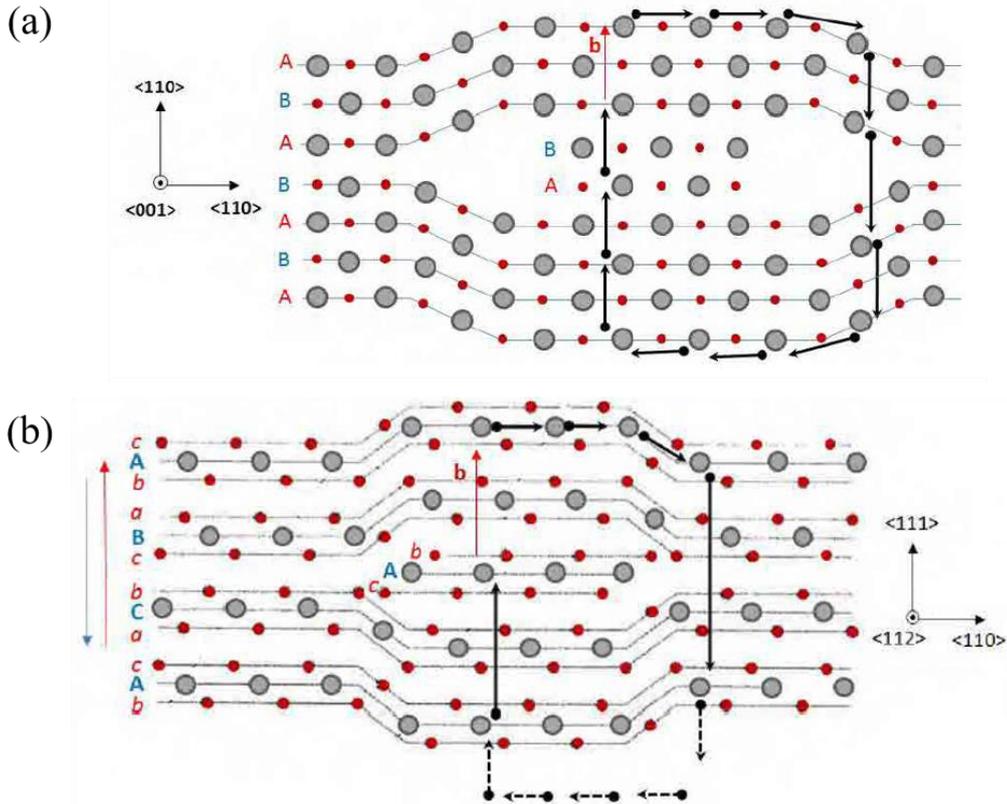


Figure I-17 : Représentation d'une boucle prismatique (a) parfaite, dans les plans $\{110\}$ de vecteur de Burgers selon $\langle 110 \rangle$, en projection dans le plan $\{100\}$ et (b) imparfaite, dans les plans $\{111\}$ de vecteur de Burgers selon $\langle 111 \rangle$, en projection dans le plan $\{112\}$ [64].

Dans UO_2 , les boucles parfaites correspondent à l'ajout de deux demi-plans $\{110\}$, l'un se terminant par un atome d'uranium et l'autre par un atome d'oxygène (**Figure I-17(a)**), de telle sorte que la boucle ne présente pas de faute d'empilement. Les boucles imparfaites correspondent à l'ajout d'un triplet de demi-plan $\{111\}$ d'uranium, entouré de deux demi-plans d'oxygène (**Figure I-17(b)**), de telle sorte que la boucle présente une faute d'empilement.

2.3.3. Évolution des boucles de dislocation sous irradiation aux ions

2.3.3.1. Caractéristiques des boucles de dislocation

Plusieurs auteurs ont procédé à l'identification de la nature (interstitielle ou lacunaire) et de la direction du vecteur de Burgers des boucles de dislocation dans UO₂. Les résultats de la littérature obtenus dans le cas d'irradiations (neutrons, ions, électrons) sont regroupés dans le **Tableau I-4** :

Tableau I-4 : Bilan de la littérature sur les caractéristiques des boucles de dislocation induites par irradiation aux neutrons, ions ou électrons dans UO₂.

Référence	Matériau	Conditions	Nature des boucles	Vecteur de Burgers	Plan d'habitat
Whapham <i>et al.</i> (1965) [31]	UO ₂ polycristallin	Neutrons 50 – 100 °C	Interstitielles parfaites	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	{110}
Soullard (1978) [66]	UO ₂ monocristallin	Neutrons 50 °C	-	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	-
		Electrons 2 MeV 490 °C	Lacunaires imparfaites	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	-
Martin <i>et al.</i> (2010) [39]	UO ₂	DM (25 cascades) PKA 10 keV 427 °C	Interstitielles imparfaites	$\langle 111 \rangle$	{111}
He <i>et al.</i> (2013) [67]	UO ₂ monocristallin	Kr 1 MeV 800 °C	Interstitielle parfaite (1 boucle)	$\frac{1}{2}[101]$	-
Onofri <i>et al.</i> (2017) [68]	UO ₂ polycristallin	Au 4 MeV Xe 0,39 MeV 25, 600, 800 °C	Interstitielles parfaites	$\langle 110 \rangle$	{110} {111}
Hung <i>et al.</i> (2024) [69]	UO ₂ polycristallin	Kr 0.7 MeV 25 °C Recuits 1000, 1300, 1600 °C	Interstitielles parfaites	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	-

Ces résultats présentent des divergences selon les projectiles utilisés. Cependant, les travaux aux neutrons et aux ions dans UO₂ s'accordent à déterminer des boucles de nature interstitielle [31,67–69], en bon accord avec les prévisions de MD [39]. Soullard [66] détermine la présence de boucles parfaites (vecteur de Burgers selon $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$) et imparfaites (vecteur de Burgers selon $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$) dans UO₂ irradiés aux neutrons. Cependant, dans UO₂ irradié aux ions, des boucles de dislocation imparfaites n'ont jamais été observées. En se basant sur les prédictions des modélisations [70,71], il est probable que leur petite taille les rende difficiles à identifier à l'échelle du MET (imagerie en champ clair conventionnelle).

2.3.3.2. Cinétique d'évolution des boucles de dislocation

Dans la littérature, de nombreux travaux d'irradiations aux ions dans UO₂ ont permis de définir les grandes étapes de l'évolution des boucles de dislocation avec l'augmentation du niveau d'endommagement.

Cette évolution est illustrée sur la **Figure I-18** [72] :

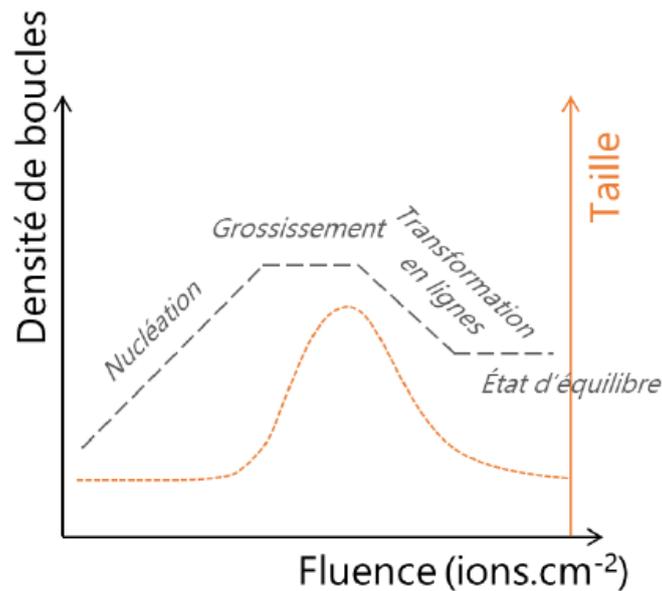


Figure I-18 : Représentation schématique de l'évolution de la densité et de la taille des boucles de dislocation en fonction de la fluence [72].

Au début de l'irradiation dans UO_2 , les cascades de collisions successives provoquent la formation de petits amas de défauts qui vont grossir pour devenir des boucles de dislocation interstitielles. Leur densité augmente grâce à une nucléation continue pendant l'irradiation, jusqu'à observer une saturation. En parallèle de cette saturation, les boucles vont grossir, leur taille pouvant aller de quelques nanomètres [73,74] à plusieurs dizaines de nanomètres [68]. Selon la température, elles peuvent grossir soit par la capture de défauts isolés, soit par murissement d'Ostwald, soit par coalescence. Dès que le recouvrement géométrique des boucles est suffisamment important (pour les basses températures), ou bien qu'elles sont suffisamment grandes (pour les températures élevées), les boucles interagissent et se transforment en lignes de dislocation. La densité de lignes augmente jusqu'à la formation d'un réseau de lignes enchevêtrées [67,68,73–77]. Avec la formation des lignes, la densité et la taille des boucles diminuent. La transformation des boucles en lignes de dislocation s'accompagne d'une relaxation des contraintes engendrées par les boucles, mise en évidence par DRX [78–80].

Le couplage entre les résultats expérimentaux et les simulations ont permis à Chartier *et al.* [70] de suggérer un mécanisme précis d'évolution des boucles de dislocation dans UO_2 sous irradiation. Ce mécanisme est représenté sur la **Figure I-19** :

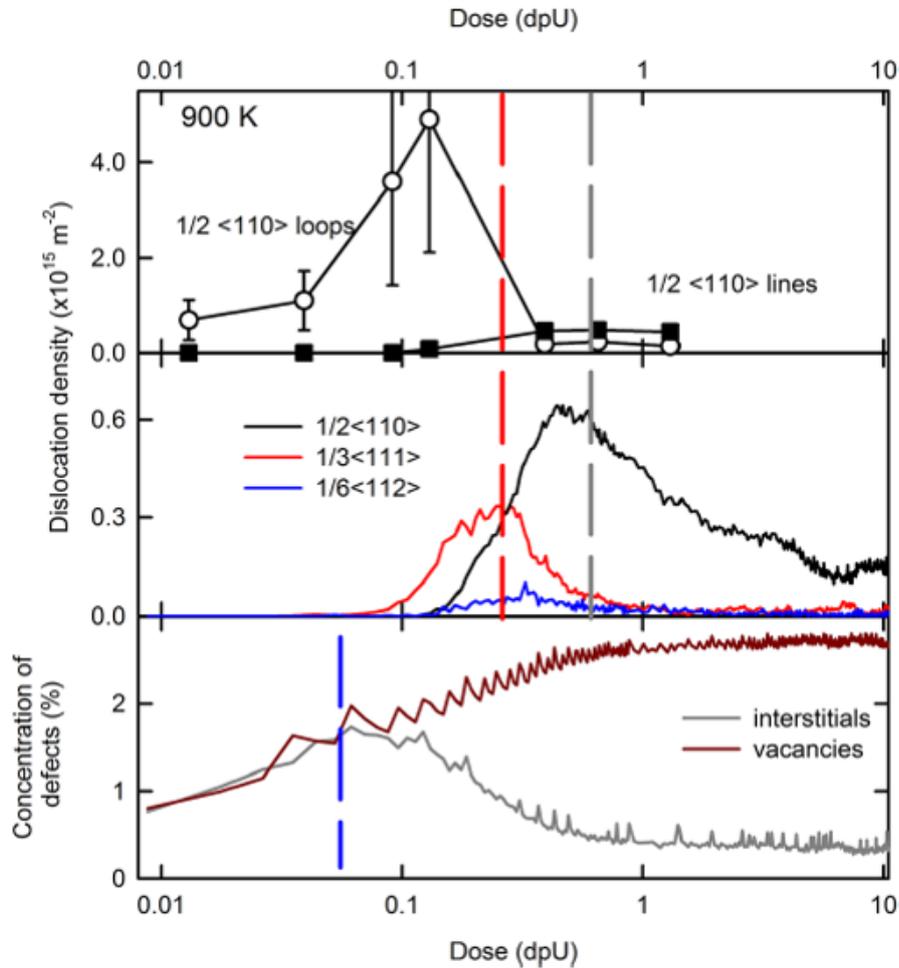


Figure I-19 : Mécanisme d'évolution des boucles de dislocation dans UO_2 sous irradiation [70].

Ce mécanisme se déroule en plusieurs étapes avec l'irradiation :

- Au début de l'irradiation, les cascades de collisions ont pour effet de générer des défauts ponctuels dont la concentration augmente (avec une concentration égale de lacunes et d'interstitiels). Ensuite, les interstitiels s'agglomèrent pour former des amas.
- À partir d'une dose « critique » (ici exprimée en dpU, déplacement par atome d'uranium), la concentration en lacunes augmente tandis que la concentration en interstitiels diminue ; en parallèle, des boucles de Frank (boucles fautées, avec un vecteur de Burgers selon $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$) se forment à partir des amas de défauts. D'après les calculs de statique moléculaire de Le Prioux *et al.* [71], dans le cas des très petites boucles (diamètre inférieur à 2 nm), les boucles imparfaites $\langle 111 \rangle \{111\}$ sont les plus stables. Au-delà de cette taille, les boucles parfaites $\langle 110 \rangle \{110\}$ deviennent les boucles les plus stables.
- Ainsi, ce type de boucle n'étant pas stable dans UO_2 au-dessus de l'échelle nanométrique, elles se transforment rapidement en boucles parfaites (vecteur de Burgers selon $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$), via un mécanisme de défautement faisant intervenir des dislocations partielles de Shockley (vecteur de Burgers selon $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$). L'équation du mécanisme de défautement est la suivante :

$$\frac{1}{3}\langle 111 \rangle + \frac{1}{6}\langle 11\bar{2} \rangle = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle \quad (1.5)$$

- Les boucles parfaites se transforment en lignes de dislocation, qui forment ensuite un réseau de lignes enchevêtrées. Au-delà de 1 dpU, les concentrations en lacunes / interstitiels se stabilisent.

2.3.3.3. Effet de la température sur les boucles de dislocation

Plusieurs travaux ont montré que la température (pendant l'irradiation, ou lors de traitements thermiques post-irradiation) a un effet sur l'évolution des boucles de dislocation dans UO₂ irradié aux ions.

Onofri *et al.* [73] ont étudié l'effet de la température à -180, 25 et 600 °C pendant l'irradiation d'UO₂ avec des ions Au 4 MeV. Les cinétiques d'évolution des densités de boucles et lignes de dislocation sont représentées sur la **Figure I-20** [73] :

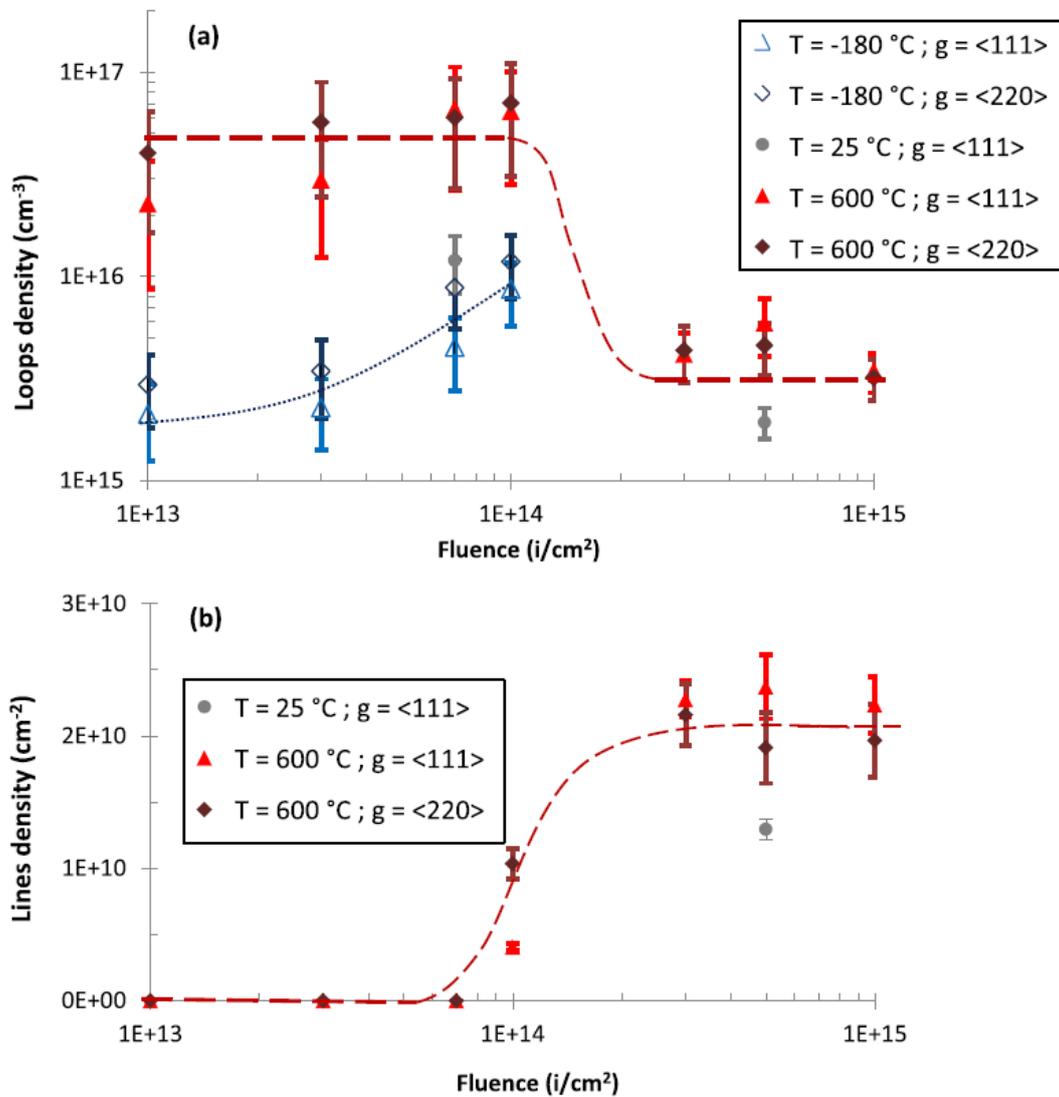


Figure I-20 : Évolution de la densité (a) de boucles (b) de lignes de dislocation en fonction de la fluence dans UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 600 °C [73].

La nucléation continue de boucles de dislocation (d'un diamètre moyen d'environ 6,5 nm) est observée à toutes les températures, mais un grossissement des boucles est obtenu uniquement à 25 et 600 °C. À 600 °C, les boucles atteignent jusqu'à 15 nm de diamètre, et avec l'augmentation de la fluence, les plus grosses boucles interagissent pour former un réseau de lignes de dislocation enchevêtrées (ce qui correspond à la diminution de densité observée sur la cinétique). Cette transformation est observée à toutes les températures, mais à 600 °C elle est décalée à plus basse fluence : elle commence à 1×10^{14} Au/cm² et est déjà achevée 3×10^{14} Au/cm². À -180 °C, les boucles sont encore trop petites et trop peu nombreuses à 1×10^{14} Au/cm² pour que débute la transformation. Cette différence est attribuée à la diffusion des défauts ponctuels plus importante à 600 °C par rapport à -180 °C (où la mobilité est très limitée, voire nulle). Ainsi, la température « accélère » la cinétique d'évolution des boucles dans UO₂ (dans cette gamme de température).

Dans une autre étude, Onofri *et al.* [74] ont réalisé des irradiations d'UO₂ avec des ions Xe 0,39 MeV à différentes températures pour étudier l'effet des atomes exogènes de xénon sur l'évolution des boucles de dislocation. Les auteurs mettent en évidence que le grossissement des boucles et la transformation en lignes sont décalés à plus haute fluence par rapport au cas des ions Au 4 MeV, qui ne s'implantent pas dans la lame mince. Ainsi, la présence de ces atomes exogènes « ralentit » la cinétique d'évolution des boucles de dislocation dans UO₂. Cependant, cet effet n'est observé qu'à 600 °C (et supposé à 25 °C), tandis qu'il n'est pas obtenu à -180 °C.

Il est important de noter aussi que l'effet de la température diffère pendant ou après l'irradiation. Dans UO₂ irradié avec des ions Kr 4 MeV, Onofri *et al.* [76] observent qu'à une fluence de 5×10^{15} Kr/cm² des lignes se sont déjà formées sous irradiation à 600 °C, tandis que pour un échantillon irradié à température ambiante et à la même fluence d'ions Kr puis recuit à 600 °C pendant 12 h, la formation de lignes n'est pas observée.

Plusieurs travaux de traitements thermiques dans UO₂ par différents auteurs ont déjà montré des phénomènes de recuits à haute température. Onofri *et al.* [81], à l'aide recuits successifs à différentes températures, ont pu établir les étapes précises de recuit des dislocations dans UO₂ :

- Une première étape de recuit se produit entre 500 et 1000 °C (condition de température de la périphérie des pastilles en réacteur), dont le résultat dépend de la population de dislocations initialement présente dans le matériau. En effet, si seules des boucles sont déjà présentes (suite à une irradiation à basse température et basse fluence), de nouvelles petites boucles (dont le diamètre est inférieur à 5 nm) se forment à l'échelle du MET. Les auteurs les attribuent à la recombinaison des défauts ponctuels sur les puits de défauts. Lorsque des lignes et des boucles sont déjà présentes, des réarrangements de lignes se produisent vraisemblablement par glissement sur des courtes distances, surtout aux alentours de 800 °C, sans variation significative de la densité.
- Une deuxième étape a lieu entre 1000 et 1100 °C (condition de température du centre des pastilles en réacteur), où les densités de boucles et de lignes diminuent. Les lignes se réarrangent par montée, et les boucles se déplacent par « montée conservative » (glissement d'une boucle prismatique dans le cylindre qui contient le vecteur de Burgers et la boucle), ce qui induit leur annihilation ou grossissement par coalescence. Ces phénomènes se produisent principalement dans les premières minutes de recuit, tandis que par la suite les dislocations peuvent rester stables pendant plusieurs heures de traitement thermique, comme observé par Nogita *et al.* [30]. L'étude récente de Hung *et al.* [69], dans UO₂ irradié aux ions Kr 0,7 MeV puis recuit à haute température, suggère, en bon accord avec la précédente, que la coalescence des boucles est le mécanisme de grossissement prédominant au-delà de 1000 °C.

A partir de 1500 °C, la microstructure d'UO₂ est en grande partie restaurée grâce à l'activation de la diffusion des défauts ponctuels et le mouvement des dislocations [76], bien qu'au-delà de cette température quelques dislocations continuent généralement à subsister.

2.4. Autres défauts étendus

2.4.1. Évolution des cavités sous irradiation aux ions

Tandis que les amas d'interstitiels peuvent former des boucles de dislocation de nature interstitielle dans UO₂, les amas de lacunes peuvent former soit des boucles de dislocation de nature lacunaire (jamais observé dans UO₂ irradié aux ions) ou des cavités. Certains ions comme le xénon ou le krypton sont insolubles dans UO₂ [82] et peuvent s'associer avec des amas lacunaires pour former des bulles. L'observation des cavités au MET est rendue possible en jouant sur la focalisation d'une lentille du microscope (lentille objectif). En sur-focalisation, les cavités apparaissent sous la forme de points noirs entourés d'une frange blanche, tandis qu'en sous-focalisation elles apparaissent sous la forme de points blancs entourés d'une frange noire. Cependant, il est important de noter que la défocalisation augmente la taille apparente des objets observés. Ainsi, la taille mesurée des cavités est supérieure à leur taille réelle. Cet effet de la défocalisation sur la taille réelle devient négligeable pour de grands objets de l'ordre de 10 nm [83], mais dans le cas où les cavités sont plus petites, cet effet est à prendre en compte. De plus, la valeur de défocalisation minimale à atteindre pour observer les bulles/cavités varie en fonction de la source d'électrons et du grandissement du microscope utilisé. En effet, par l'observation d'un échantillon d'UO₂ irradié avec des ions Xe 0,39 MeV à 25 °C, Onofri *et al.* [84] ont montré que pour des grandissements équivalents, la valeur de défocalisation à atteindre pour révéler les objets lacunaires sub-nanométriques est trois fois supérieure pour une source LaB₆ (modèle TECNAI) que pour une source FEG (modèle TALOS). Ainsi, la taille mesurée est deux fois supérieure et la densité mesurée est près de cinq fois inférieure pour la première source par rapport à la deuxième.

Les objets lacunaires observés dans UO₂ irradié aux ions sont donc en réalité trop petits pour être qualifiés de cavités (ces dernières étant au minimum nanométriques), ils sont plus proches de la taille de petits amas de défauts ponctuels. Par soucis de clarté, le terme « objets lacunaires sub-nanométriques » sera utilisé à la place de « cavités » dans les chapitres suivants de ce travail.

Des irradiations avec des ions de basse énergie dans UO₂ (Xe 0,39 MeV [84,85], Au 4 MeV [86] ou Kr 1,8 MeV [87]) ont permis de déterminer la cinétique d'évolution de ces objets lacunaires sub-nanométriques. Ils se forment dès le début de l'irradiation, puis leur densité augmente avec la fluence jusqu'à atteindre une saturation autour de 0,2 – 0,3 dpa. La densité de saturation est de l'ordre de 10²⁴ m⁻³ [85,86] à 10²⁵ m⁻³ [84]. Quant à leur taille, les valeurs de la littérature ne tiennent généralement pas compte du biais important de mesure dû à la grande défocalisation utilisée pour imager ces objets. En utilisant la défocalisation la plus faible possible (± 100 nm), leur taille apparente est autour de 0,4 – 0,5 nm [84] (ils peuvent apparaître d'une taille proche de 1 nm pour de grandes défocalisations ($> 1 \mu\text{m}$)). Concernant l'effet de la température d'irradiation, il apparaît qu'elle a peu d'effet sur la taille des objets lacunaires. En effet, les travaux récents d'Onofri *et al.* [84] ont montré que la température d'irradiation n'a aucun effet sur l'évolution de la densité/taille des cavités entre -180 et 1100 °C. Cependant, certains auteurs [69,87,88] observent un grossissement de ces objets lacunaires sous l'effet de recuits (à priori au-delà de 1000°C pendant 1 h).

2.4.2. Formation de traces d'ions

Le passage d'ions très énergétiques dans UO_2 induit de fortes excitations électroniques et ionisations, ce qui provoque la formation de traces d'ions. Elles peuvent être visibles au MET dans certaines conditions, et apparaissent sous la forme de taches blanches en condition de sous-focalisation. Ces traces d'ions correspondent à la formation d'une zone particulière sur le passage de l'ion très énergétique, dans laquelle des défauts ponctuels et des amas de défauts sont formés. Un des modèles proposés pour expliquer la formation de ces traces est le modèle de la pointe thermique. Celui-ci suggère que les ions très énergétiques transfèrent leur énergie cinétique aux atomes de la cible sous la forme d'énergie thermique. Ce transfert s'effectue dans un premier temps vers les électrons des atomes, induisant un échauffement de ce sous-réseau. Dans un second temps, via le couplage électron – phonon, l'énergie est transférée du sous-réseau électronique vers le réseau atomique. Ceci résulte en un échauffement local sur le passage de l'ion. Si la température atteinte dépasse l'énergie de vaporisation d' UO_2 , une trace latente est formée le long de sa trajectoire.

De telles traces n'ont jamais été observées dans le combustible irradié en réacteur, les niveaux de pertes d'énergie électronique des produits de fission n'atteignant pas le seuil de formation des traces. Ce seuil n'a jamais été établi avec précision dans UO_2 , mais plusieurs auteurs l'estiment expérimentalement entre 22 et 29 keV/nm, d'après des séries d'irradiations aux ions pour une gamme d'énergie allant de 72 MeV à 2,7 GeV [89,90]. Pisarev *et al.* [91], via des calculs de DM, estiment ce seuil à 20 keV/nm.

Bien que des traces n'aient jamais été observées dans le combustible irradié en réacteur, Baker [27] met en évidence la présence de bulles de gaz de fission nanométriques intra-granulaires alignées sur plusieurs dizaines de nanomètres, et attribue cet alignement à de possibles « traces de fission » sur le passage des PF. D'autres auteurs mettent aussi en avant un mécanisme de remise en solution des atomes de gaz (issus des bulles de gaz de fission) dans la matrice du combustible suite à la formation de ces traces [92,93].

2.5. Conclusion

Ainsi, dans UO_2 , le régime balistique va provoquer la formation de défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, amas) qui peuvent se regrouper pour former des défauts étendus (boucles de dislocation, objets lacunaires). Quant au régime électronique, avec un niveau de pertes d'énergie électronique suffisamment élevé, il peut provoquer la formation de traces d'ions.

Cependant, un couplage entre ces deux contributions existe dans UO_2 , y compris pour des niveaux de pertes d'énergie électronique bien inférieurs au seuil de formation des traces. Ce couplage a été mis en évidence à température ambiante dans le travail de thèse de M. Bricout [72]. Dans la partie qui suit, l'étude associée va être présentée.

3. Effet couplé de l'endommagement balistique et électronique dans UO₂

Dans le réacteur, UO₂ est soumis à l'irradiation simultanée de particules de basse et haute énergie, dont les produits de fission, qui sont la principale source d'endommagement. Ainsi, des pertes d'énergie balistique et électronique se produisent en même temps, et un effet de couplage entre ces deux contributions est à prendre en compte. De manière générale, le couplage varie selon les matériaux. Dans les matériaux amorphes, il peut être inexistant ; additif (somme du désordre provoqué par les deux contributions) ; ou compétitif (état d'endommagement intermédiaire où la contribution électronique peut « restaurer » une partie du désordre engendré par la contribution balistique) [94].

L'effet couplé de l'endommagement balistique et des excitations électroniques dans UO₂ sous irradiation a été étudié à température ambiante dans le cadre de la thèse de M. Bricout [72], grâce à des irradiations aux ions réalisées de deux façons :

- Par irradiation séquentielle (notée S_e + S_n) : un échantillon pré-endommagé avec un faisceau d'ions de basse énergie (favorisant les pertes d'énergie balistique) est irradié avec un faisceau d'ions de haute énergie (favorisant les pertes d'énergie électronique). Ce mode d'irradiation correspond au passage d'un PF très énergétique (début de parcours) sur des défauts déjà formés ;
- Par irradiation simultanée (notée S_e & S_n) : un échantillon est irradié simultanément avec deux faisceaux d'ions de basse et haute énergie, respectivement. Ce mode d'irradiation correspond à un PF dont les contributions balistique / électronique sont équivalentes (entre le milieu et la fin de leur parcours).

Cette troisième partie vise à présenter les résultats obtenus par M. Bricout à température ambiante, concernant d'une part les irradiations séquentielles, et d'autre part les irradiations simultanées. Pour tous les résultats d'irradiations en double faisceau qui suivent, le rapport de flux était fixé à 2,0 entre le faisceau d'ions de haute énergie (Si, Fe) et le faisceau d'ions de basse énergie (Xe, I), dans le but de favoriser les pertes d'énergie électronique.

3.1. Irradiations aux ions en double faisceau séquentiel

Des irradiations séquentielles ont été réalisées avec différents ions pour étudier l'effet des excitations électroniques et des ionisations sur une structure pré-endommagée. Tout d'abord, une irradiation avec des ions Si 6 MeV (jusqu'à une fluence de 3×10^{14} Si/cm²) a été réalisée sur une lame mince d'UO₂ pré-irradiée avec des ions Xe 0,39 MeV (à une fluence de 5×10^{14} Xe/cm²). Cette irradiation séquentielle a été suivie de manière *in situ* par MET sur la plateforme JANNuS Orsay [95]. La **Figure I-21** [72] montre l'évolution de la microstructure d'UO₂ :

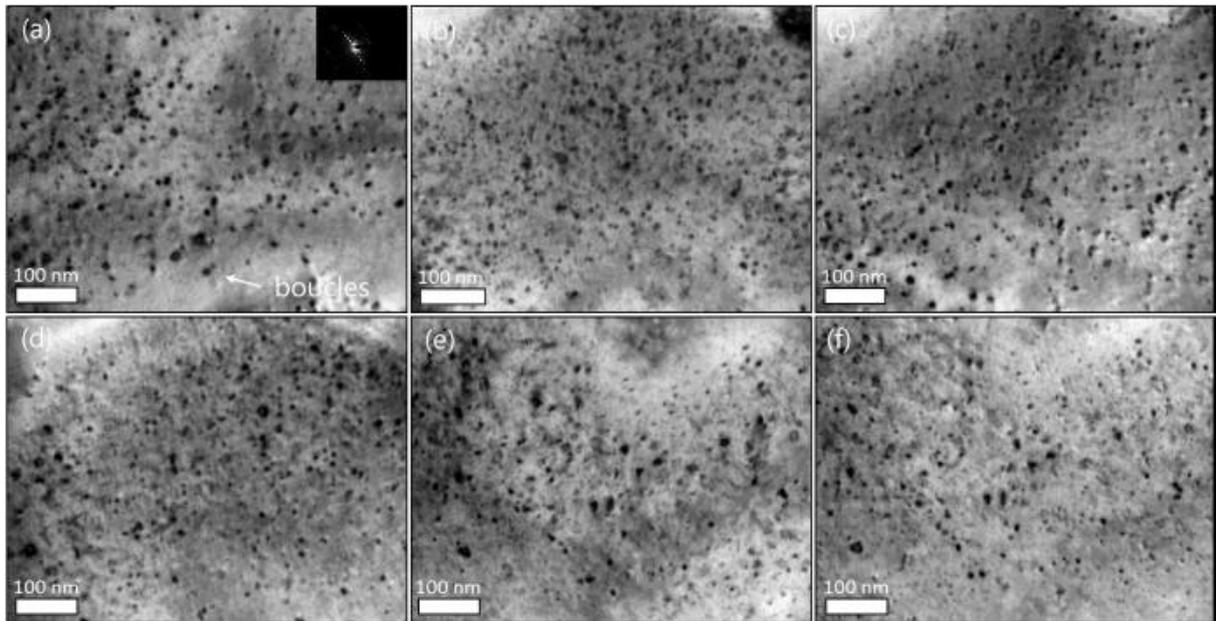


Figure I-21 : Micrographies MET en champ clair d'UO₂ (a) pré-irradié avec des ions Xe 0,39 MeV à une fluence de 5×10^{14} Xe/cm² à 25 °C, puis séquentiellement irradié avec des ions Si 6 MeV à 25 °C à une fluence de (b) 5×10^{12} Si/cm², (c) 1×10^{13} Si/cm², (d) 5×10^{13} Si/cm², (e) 1×10^{14} Si/cm², (f) 3×10^{14} Si/cm² (g = 111) [72].

Ici, il n'est observé aucune évolution des défauts étendus, que ce soit concernant la densité ou la taille des boucles de dislocation. Il faut noter que le niveau de pertes d'énergie électronique des ions Si 6 MeV dans la zone d'épaisseur considérée (moins d'une centaine de nanomètres) est situé entre 5 et 6 keV/nm, soit un niveau relativement faible. Il est probable que ce niveau ne soit pas assez élevé pour que les excitations électroniques et ionisations entraînent des modifications dans la population de boucles de dislocation nanométriques déjà formées.

Cependant, dans le cas d'un ion avec une énergie supérieure, favorisant des pertes d'énergie électronique plus importantes, il est possible cette fois d'observer des changements dans la microstructure pré-endommagée. Une irradiation avec des ions Fe 27 MeV (à une fluence de 8×10^{14} Fe/cm²) a été réalisée sur une pastille d'UO₂ pré-irradiée avec des ions I 900 keV (à une fluence de 4×10^{14} I/cm²) sur la plateforme JANNuS Saclay [95]. Les pertes d'énergie électronique de ces ions Fe sont environ 2 fois supérieures à celles du Si 6 MeV, soit environ 12 keV/nm. Cette irradiation séquentielle a été caractérisée de manière *ex situ* par MET, après un prélèvement FIB (*Focused Ion Beam*) dans la profondeur de l'échantillon. La **Figure I-22** [72] montre les différentes microstructures observées entre l'irradiation aux ions I seuls et l'irradiation I + Fe :

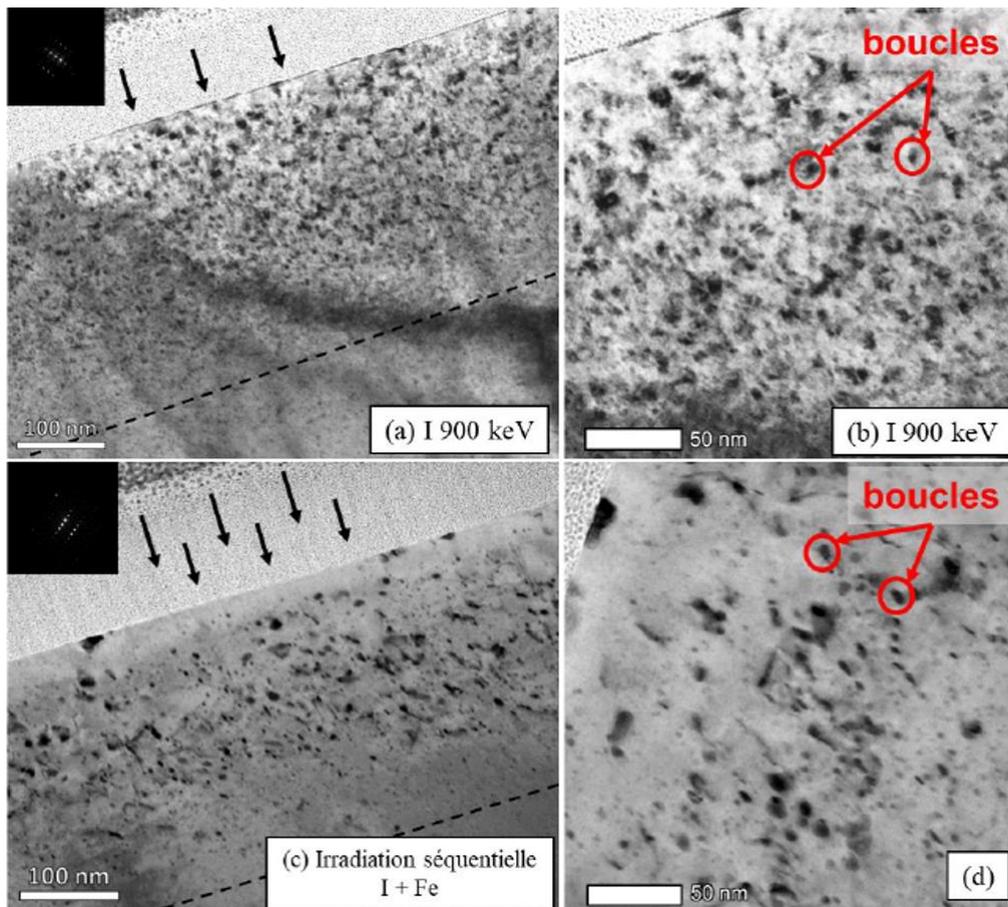


Figure I-22 : Micrographies MET en champ clair d'UO₂ (a) et (b) irradié avec des ions I 900 keV à une fluence de 7×10^{14} I/cm² à 25 °C, puis (c) et (d) séquentiellement irradié avec des ions Fe 27 MeV à 25 °C à une fluence de 8×10^{14} Fe/cm² sur un échantillon pré-irradié à 4×10^{14} I/cm² ($g = 200$) [72].

A l'inverse du cas précédent, ici le passage des ions Fe très énergétiques induit d'une part une diminution de la densité de boucles de $(12,2 \pm 2,5)$ à $(7,4 \pm 4,1) \times 10^{16}$ boucles/cm³. D'autre part, un grossissement des boucles de $1,7 \pm 0,3$ à $3,5 \pm 0,4$ nm est obtenu, qui est attribué à l'effet des ions Fe.

Ainsi, dans UO₂, le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans le cas d'une irradiation séquentielle dépend fortement du niveau de pertes d'énergie électronique. Dans le cas de faibles pertes d'énergie, le passage des ions n'a aucun effet apparent (à l'échelle du MET) sur les défauts étendus, tandis que dans le cas de fortes pertes d'énergie, un phénomène de grossissement des boucles est observé.

3.2. Irradiations aux ions en double faisceau simultané

3.2.1. Influence de la contribution électronique

Des irradiations simultanées, réalisées avec différents ions, ont été caractérisées par MET, DRX et spectroscopie Raman pour étudier le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique lorsqu'elle se produisent en même temps. À noter qu'en réalité, le couplage n'a pas lieu tout à fait en même temps en raison du balayage des deux faisceaux ; cependant, les ions énergétiques interagissent principalement avec des défauts bien plus petits que dans le cas du séquentiel, on est donc très proche d'une condition parfaitement simultanée.

D'une part, des caractérisations MET ont été réalisées sur des échantillons d'UO₂ irradiés en double faisceau simultané avec des ions I 900 keV et Fe 27 MeV. La **Figure I-23** [72] montre les différentes microstructures observées entre l'irradiation aux ions I seuls et l'irradiation I & Fe (pour les mêmes valeurs de fluences que dans le cas de l'irradiation I + Fe) :

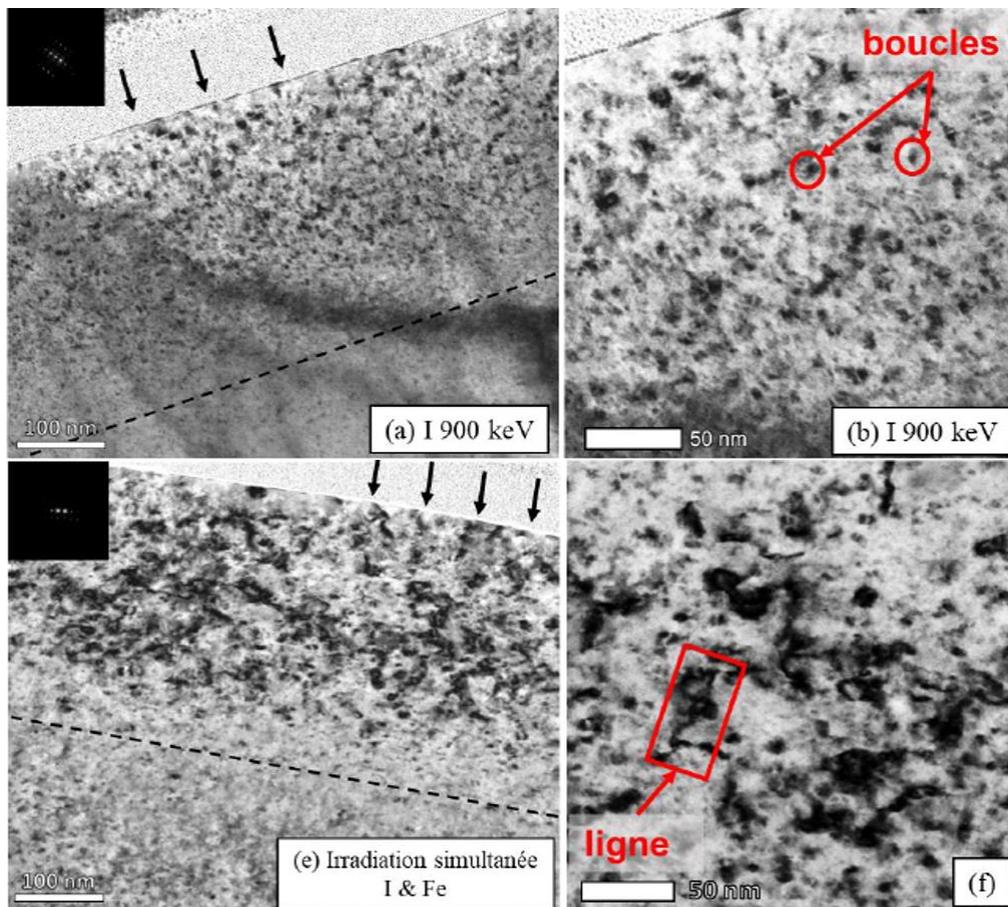


Figure I-23 : Micrographies MET en champ clair d'UO₂ (a) et (b) irradié avec des ions I 900 keV à une fluence de 7×10^{14} I/cm² à 25 °C, puis (e) et (f) simultanément irradié avec des ions I 900 keV & Fe 27 MeV à 25 °C à des fluences de 4×10^{14} I/cm² et 8×10^{14} Fe/cm² ($g = 200$) [72].

Ici, la contribution électronique des ions Fe a non seulement pour effet d'induire le grossissement des boucles de $1,7 \pm 0,3$ à $5,6 \pm 0,3$ nm (taille trois fois supérieure que dans le cas des ions I seuls) mais également « d'accélérer » la transformation des boucles en lignes, c'est-à-dire de provoquer le début de la transformation en lignes à plus basse fluence I que dans le cas de l'irradiation purement balistique.

Pour expliquer les différences observées entre les irradiations séquentielles et simultanées, il est suggéré que dans le cas séquentiel, la majorité des défauts présents sont déjà des défauts étendus bien formés et non des défauts ponctuels. Ainsi, les ions Fe 27 MeV, qui créent peu de défauts ponctuels sur leur passage dans la zone de profondeur considérée (quelques centaines de nanomètres), induisent une élévation de température qui n'a que peu d'effet dans la microstructure, la plupart des défauts ponctuels s'étant déjà recombinaisonnés ou agrégés pour former des boucles. A l'inverse, dans le cas de l'irradiation simultanée, la pointe thermique des ions Fe active la diffusion des petits agrégats de défauts générés par les ions I, ce qui résulte en l'accélération de la cinétique, comme observé lors des irradiations en température. Ainsi, l'effet des excitations électroniques sur les défauts générés par la contribution balistique dépend grandement de la taille de ces derniers.

D'autre part, des caractérisations par DRX ont été effectuées pour suivre l'évolution du paramètre de maille d'UO₂ selon les différentes irradiations : I 900 keV, Fe 27 MeV et I & Fe. Son évolution est représentée en fonction des sin²ψ (méthode des sin²ψ telle que décrite dans [96]) sur la **Figure I-24** [72] :

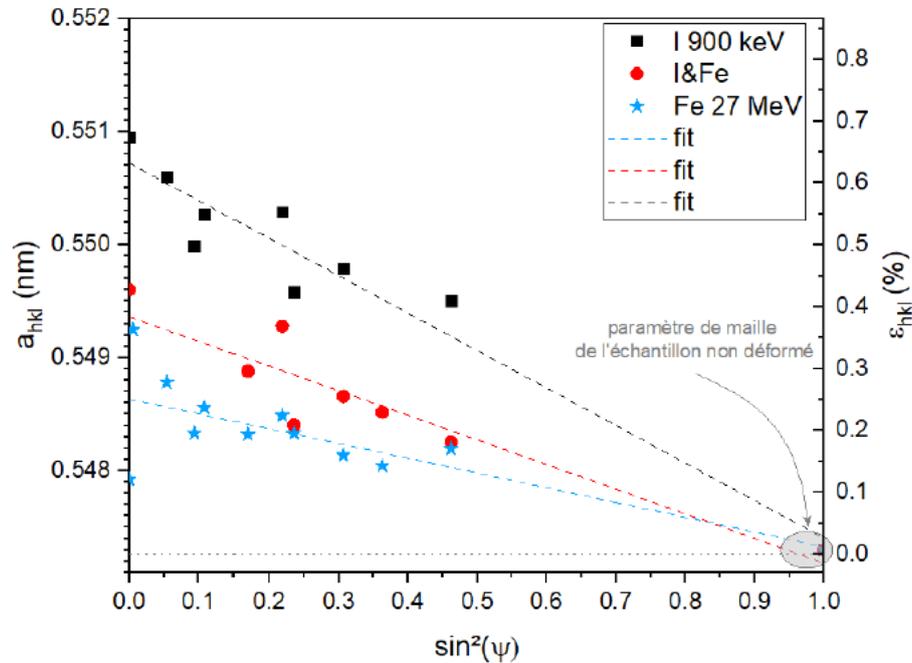


Figure I-24 : Évolution du paramètre de maille a_{hkl} en fonction des $\sin^2\psi$ dans UO₂ irradié avec des ions I 900 keV, Fe 27 MeV et I & Fe simultanément [72].

Les courbes négatives sont caractéristiques de la présence de contraintes de compression. Elles sont faibles pour l'irradiation Fe, tandis qu'elles sont beaucoup plus importantes dans le cas de l'irradiation I. Cela montre que le passage des ions Fe ne provoque que peu de contrainte dans UO₂, à l'inverse de celui des ions I. Pour l'irradiation I & Fe, la contrainte est intermédiaire et très diminuée par rapport à celle générée par I. Cela montre que l'ajout de la contribution électronique résulte en un couplage entre les deux contributions, où la première réduit le désordre engendré par la deuxième.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour évaluer l'évolution du désordre dans la structure cristalline. D'une part, les évolutions de deux bandes particulières, à savoir T_{2g} et LO (décrites précédemment, cf. sous-partie 2.2.4.) ont été étudiées. L'élargissement de la bande T_{2g} et l'évolution de l'aire normalisée de la bande LO sont représentées sur la **Figure I-25** [72] :

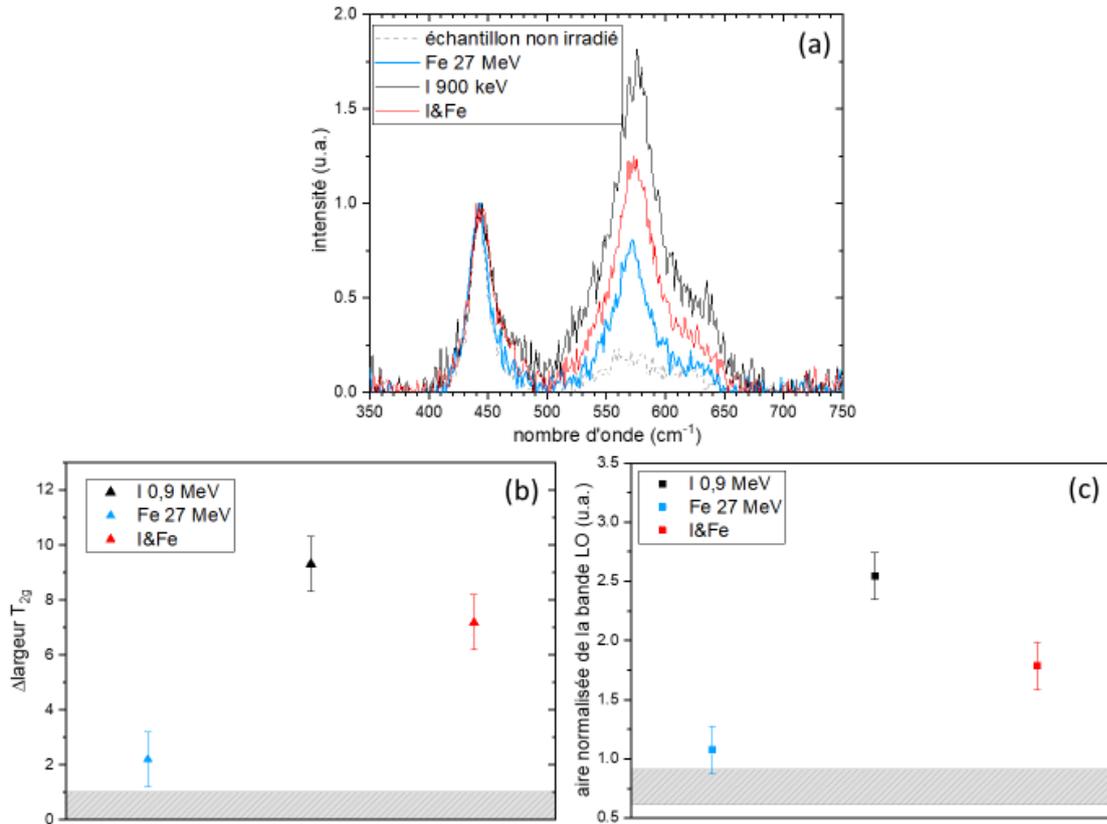


Figure I-25 : (a) Spectres Raman d'UO₂ non irradié et irradié avec des ions I 900 keV et/ou Fe 27 MeV et évolutions sous irradiation de (b) la largeur de la bande T_{2g} et (c) de l'aire normalisée de la bande LO [72].

Comme dans le cas de l'étude des contraintes par DRX, la spectroscopie Raman montre que l'irradiation Fe ne provoque que très peu de désordre dans la microstructure d'UO₂ par rapport à l'irradiation I. Dans le cas de l'irradiation I & Fe, l'élargissement de la T_{2g} diminue de 22 ± 4 %, et l'aire de la LO diminue de 39 ± 4 % par rapport à l'irradiation S_n. Ainsi, la spectroscopie Raman confirme elle aussi, comme la DRX, la présence d'un couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique des ions I et Fe.

3.2.2. Influence du niveau de pertes d'énergie électronique

L'influence du niveau de pertes d'énergie électronique a également été étudié, à l'aide d'irradiations avec des ions favorisant différents niveaux de pertes d'énergie électronique (Si 8,3 MeV ; Ar 14 MeV ; Fe 27 MeV). Plusieurs échantillons ont été irradiés avec ces différents ions, en double faisceau simultané avec des ions I 900 keV. La fluence d'iode étant de 4×10^{14} I/cm², tous les échantillons ont été irradiés avec un facteur de flux égal à 2 entre les ions de haute et de basse énergie. Le bilan des résultats obtenus avec les trois techniques précédentes, accompagné de schémas descriptifs des populations de boucles de dislocation, est présenté sur la **Figure I-26** [72] :

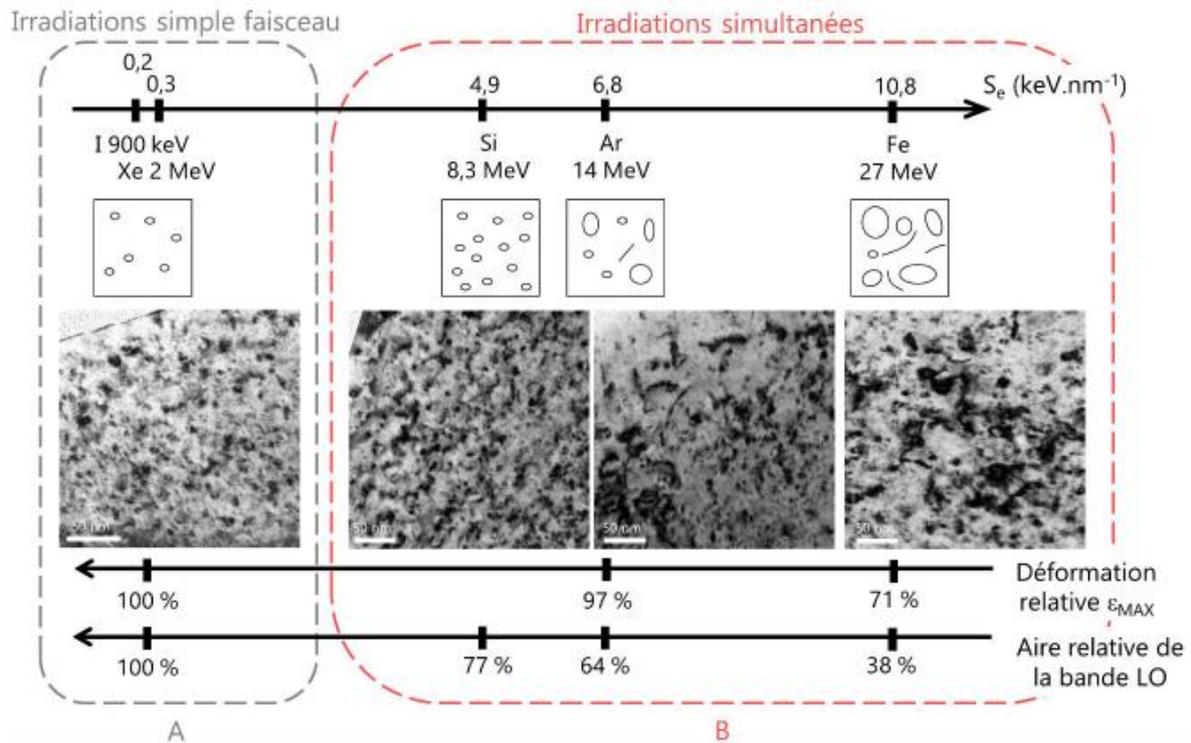


Figure I-26 : Évolution de la morphologie des défauts étendus observés en MET, de la déformation de la couche irradiée mesurée en DRX et de l'aire normalisée de la bande LO (associée aux défauts ponctuels) sondée en spectroscopie Raman, en fonction du niveau de pertes d'énergie électronique des ions utilisés [72].

Pour l'irradiation avec la contribution électronique la plus faible (4,9 keV/nm), la densité de boucles a seulement augmenté par rapport à l'irradiation I, et elle est plus élevée que dans le cas de la contribution électronique intermédiaire (6,8 keV/nm) ou élevée (10,8 keV/nm). Dans le cas de la contribution intermédiaire, la densité de boucles diminue en lien avec leur grossissement ainsi que la formation des premières lignes de dislocation. Dans le cas de la contribution élevée, les boucles sont encore plus grosses, et plus de lignes sont observées. Concernant les contraintes dans le matériau, le taux de déformation relative diminue avec l'augmentation du niveau de pertes d'énergie électronique, ce qui est lié à la diminution de la quantité de défauts ponctuels et de boucles lors de la transformation des boucles en lignes. Pour ce qui est du désordre local, l'aire relative de la bande LO diminue également avec l'augmentation du niveau de pertes d'énergie électronique, ce qui est probablement lié à l'activation de la diffusion des défauts ponctuels par la pointe thermique plus importante des ions de haute énergie. Ces défauts peuvent se recombiner, ou être absorbés aux surfaces libres et sur des défauts étendus.

Ainsi, l'augmentation du niveau de pertes d'énergie électronique dans le cas d'irradiations en double faisceau simultané a un effet important sur la microstructure : sur les boucles de dislocation, où la cinétique est « accélérée », c'est-à-dire dont les étapes sont décalées à plus bas niveau d'endommagement balistique ; sur les contraintes, qui se relaxent avec la diminution de la quantité de défauts ponctuels et de boucles ; et sur les défauts ponctuels, qui se recombinent ou sont absorbés par des puits, induisant une diminution du désordre local.

Un modèle de la pointe thermique (modèle iTS) a été utilisé pour évaluer la taille de la pointe thermique associée à chacun de ces ions. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la **Figure I-27** [97] :

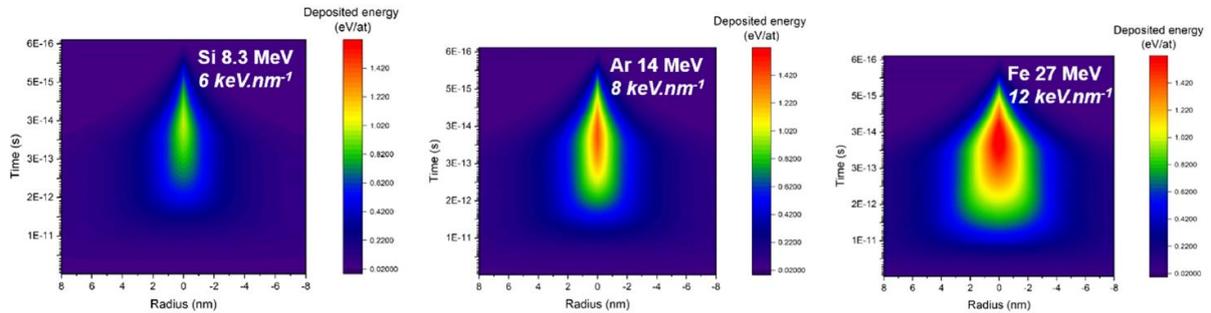


Figure I-27 : Énergie déposée déterminée par les simulations iTS après le passage d'ions Si 8,3 MeV, Ar 14 MeV et Fe 27 MeV [97].

Ces résultats montrent que pour une même valeur d'énergie déposée et sur un temps donné, le volume affecté (rayon de la trace) diffère selon la valeur d'énergie de l'ion. En effet, l'effet de l'ion Fe 27 MeV est plus étendu dans la microstructure que celui des deux autres ions, en particulier l'ion Si 8,3 MeV dont l'effet sur la microstructure est très local par rapport aux ions Ar et Fe. Ainsi, les ions Fe 27 MeV sont susceptibles de favoriser la diffusion d'une plus grande quantité de défauts. C'est pour cette raison que ces ions ont été utilisés dans le présent travail de thèse, dont les résultats seront présentés par la suite.

4. Conclusion : positionnement de la thèse par rapport à la littérature

En réacteur, le combustible UO_2 est soumis à l'irradiation simultanée de plusieurs particules et rayonnements, dont les produits de fission, avec l'ensemble de ces phénomènes se produisant en température (environ 400 – 500 °C pour la périphérie, et 1000 – 1200 °C pour le centre des pastilles). À l'échelle atomique, cela provoque des dommages de type balistique (déplacements atomiques) principalement à cause des produits de fission de basse énergie, et de l'endommagement électronique (ionisations et excitations électroniques) dû aux particules de haute énergie. Les dommages balistiques induisent notamment la création de boucles de dislocation prismatiques et interstitielles qui évoluent vers des lignes de dislocation, ainsi que des objets lacunaires sub-nanométriques (très petites cavités). Les dommages électroniques, au-delà d'un certain niveau d'énergie déposée (supérieur à 20 keV/nm), induisent la formation de traces qui peuvent favoriser la croissance de certains défauts ou au contraire induire des phénomènes de re-dissolution. Ainsi, alors que les effets des pertes d'énergie balistique et électronique seuls dans UO_2 sont bien documentés, les effets de couplage entre ces deux processus, et surtout les mécanismes associés, n'ont fait l'objet que de peu d'études. Récemment, la thèse de M. Bricout a permis d'étudier ces phénomènes de couplage entre dommage balistique et électronique à température ambiante grâce à des irradiations aux ions en simple et double faisceau. Un effet de couplage est ainsi mis en évidence, avec notamment une « accélération » de la cinétique d'évolution des boucles de dislocation, ainsi qu'une diminution du désordre lié aux défauts ponctuels. Ces premiers résultats nécessitent d'être complétés en s'intéressant à l'influence de la température d'irradiation.

Ce travail de thèse a donc pour objectif d'étudier l'effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 . Pour ce faire, des irradiations aux ions sont mises en œuvre et les microstructures obtenues sont caractérisées par microscopie électronique en transmission (pour l'étude des défauts étendus tels que les boucles de dislocation) et par spectroscopie Raman (pour l'étude du désordre local lié aux défauts ponctuels). Un modèle Rate Theory est utilisé pour apporter des éléments de compréhension sur l'effet de la température et du couplage entre les pertes d'énergie.

Dans un premier temps, ces différentes techniques de caractérisation ou de simulation seront présentées dans le chapitre II.

Dans un second temps, il s'agira de préciser le rôle de la température d'irradiation dans le cas des pertes d'énergie balistique seules, ce qui fera l'objet du chapitre III. Des irradiations en simple faisceau, avec des ions favorisant un endommagement balistique, ont été caractérisées par spectroscopie Raman et par MET. Les résultats ont été comparés avec les résultats du modèle Rate Theory. L'influence de la température sur les paramètres du modèle sera discutée afin d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes sous-jacents.

Dans un troisième temps, il s'agira d'étudier le rôle de la température d'irradiation cette fois dans le cas du couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique, auquel sera consacré le chapitre IV. Des irradiations en simple et double faisceau simultané avec des ions favorisant un endommagement balistique et électronique prédominant ont été caractérisées. Les paramètres du modèle Rate Theory ont été modifiés pour capturer les mécanismes mis en œuvre par le couplage. Ces mécanismes, ainsi que l'influence de la température d'irradiation, seront discutés.

Pour finir, une conclusion générale sera dressée sur les résultats de ce travail de thèse, et les perspectives seront discutées.

Chapitre II : Méthodologie

Ce deuxième chapitre vise à présenter l'ensemble des méthodes employées dans ce travail de thèse : les différentes préparations d'échantillons d' UO_2 et les conditions d'irradiations aux ions seront tout d'abord détaillées, puis les techniques de caractérisation, ainsi que les calculs de simulation utilisés, seront présentés.

Selon la nature des caractérisations envisagées, différentes préparations d'échantillons (disques, lames minces) ont été réalisées. Ces échantillons ont ensuite été irradiés avec plusieurs ions à différentes énergies et températures. Selon les énergies, un endommagement électronique (ions de haute énergie) ou balistique (ions de basse énergie) est favorisé. La variation de température au cours de l'irradiation, en conservant les autres paramètres, permet d'étudier son impact sur l'évolution de la microstructure d' UO_2 .

Deux techniques de caractérisation des matériaux ont été utilisées pour étudier l'évolution de la microstructure d' UO_2 : la spectroscopie Raman et la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Chacune de ces deux techniques expérimentales permet d'obtenir des informations différentes dans UO_2 sous irradiation :

- La spectroscopie Raman permet d'étudier l'évolution du désordre local lié aux défauts ponctuels.
- Le MET permet de suivre l'évolution des défauts étendus à l'échelle nanométrique (boucles et lignes de dislocation, cavités).

En complément des caractérisations expérimentales, un modèle *Rate Theory* (RT) a été utilisé, dans le cadre d'une collaboration avec M. Khafizov (*Ohio State University, Columbus, USA*). C'est un modèle simple, adapté aux structures de type fluorine, qui suit l'évolution temporelle des défauts ponctuels sous irradiation, qui peuvent s'agglomérer pour former des boucles de dislocation de nature interstitielle.

1. Préparation et irradiation des échantillons d'UO₂

Cette première partie introduit, dans un premier temps, les différentes méthodes de préparations d'échantillons, et dans un deuxième temps, dresse un bilan de l'ensemble des irradiations réalisées.

1.1. Démarche expérimentale

L'ensemble de la démarche expérimentale est illustré sur la **Figure II-1** :

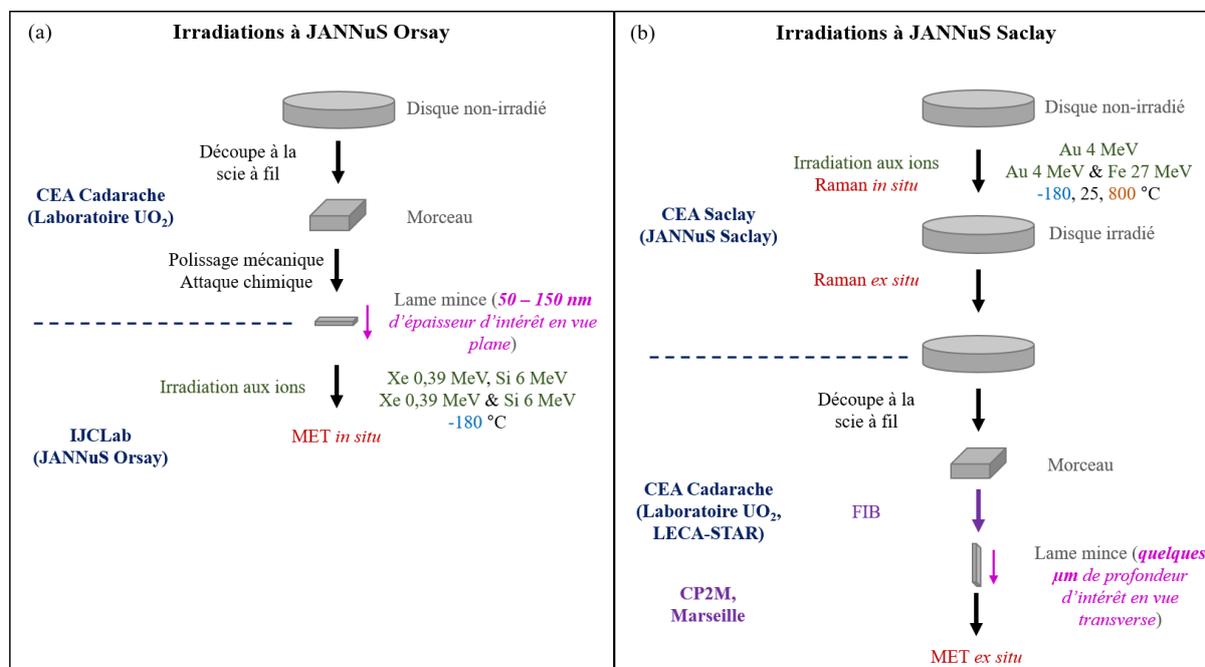


Figure II-1 : Démarche expérimentale de ce travail de thèse, dans le cas des irradiations (a) à JANNuS Orsay et (b) à JANNuS Saclay.

Les échantillons sont préparés de différentes manières : disques, lames minces par polissage mécanique (tripode) ou lames minces par polissage ionique (*Focused Ion Beam*) selon les irradiations (JANNuS Orsay ou JANNuS Saclay) et caractérisations associées (MET / Raman, *in situ* ou *ex situ*). Dans les sous-parties qui suivent, chaque étape de cette démarche va être présentée en détail.

1.2. Préparation des échantillons

1.2.1. Disques

Les disques utilisés dans cette étude ont été élaborés en amont de ce travail de thèse au laboratoire UO₂ du CEA Cadarache. Le protocole établi est composé de plusieurs phases de polissage et de recuit. Après divers traitements (granulation, pressage...), des poudres d'UO₂ appauvri (environ 0,3 % de masse en ²³⁵U) ont été frittées pendant 4 h à 1700 °C, sous atmosphère Ar-5 % H₂ pour obtenir des pastilles. Leur densité est d'environ 97 % de leur densité théorique, soit une masse volumique d'environ 10,63 g.cm⁻³. Ces pastilles sont ensuite découpées en disques d'environ 1,2 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie à fil. A l'aide de différents draps de polissage et avec une taille de grains décroissante, une des deux surfaces des disques est polie pour atteindre un niveau de polissage dit « poli miroir », tandis que l'autre surface est polie grossièrement jusqu'à atteindre une épaisseur de disque d'environ 500 μm. Afin d'éliminer les défauts résiduels liés au polissage, les disques polis sont recuits à 1700 °C sous atmosphère Ar-5 % H₂ pendant 24 h. Ce recuit est également responsable du creusement des joints de

grains, c'est pourquoi une deuxième étape de polissage à l'aide d'une suspension de polissage a lieu. Enfin, un nouveau recuit à 1400 °C sous atmosphère Ar-5 % H₂ pendant 4 h est effectué pour relaxer les contraintes induites par le dernier polissage et en éliminer les éventuelles impuretés et défauts. Pour plus de détails sur le protocole expérimental de réalisation des disques, le lecteur peut se référer à la thèse de A. Michel [98].

Ces disques polycristallins ont une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de micromètres, et une taille de grains variable qui peut aller de quelques micromètres à plus d'une dizaine de micromètres, avec une taille moyenne de 7,6 μm. A partir de ces disques, des lames minces ont été préparées au cours de ce travail de thèse (cf. **Figure II-1**). Les méthodes de préparation associées vont être présentées dans les sous-parties qui suivent.

1.2.2. Lames minces par tripode – vue plane

Pour réaliser les lames minces qui seront en même temps irradiées aux ions et observées en MET (**Figure II-1**(a)), une préparation par polissage mécanique, par tripode, est utilisée. Le dispositif tripode est schématisé sur la **Figure II-2** :

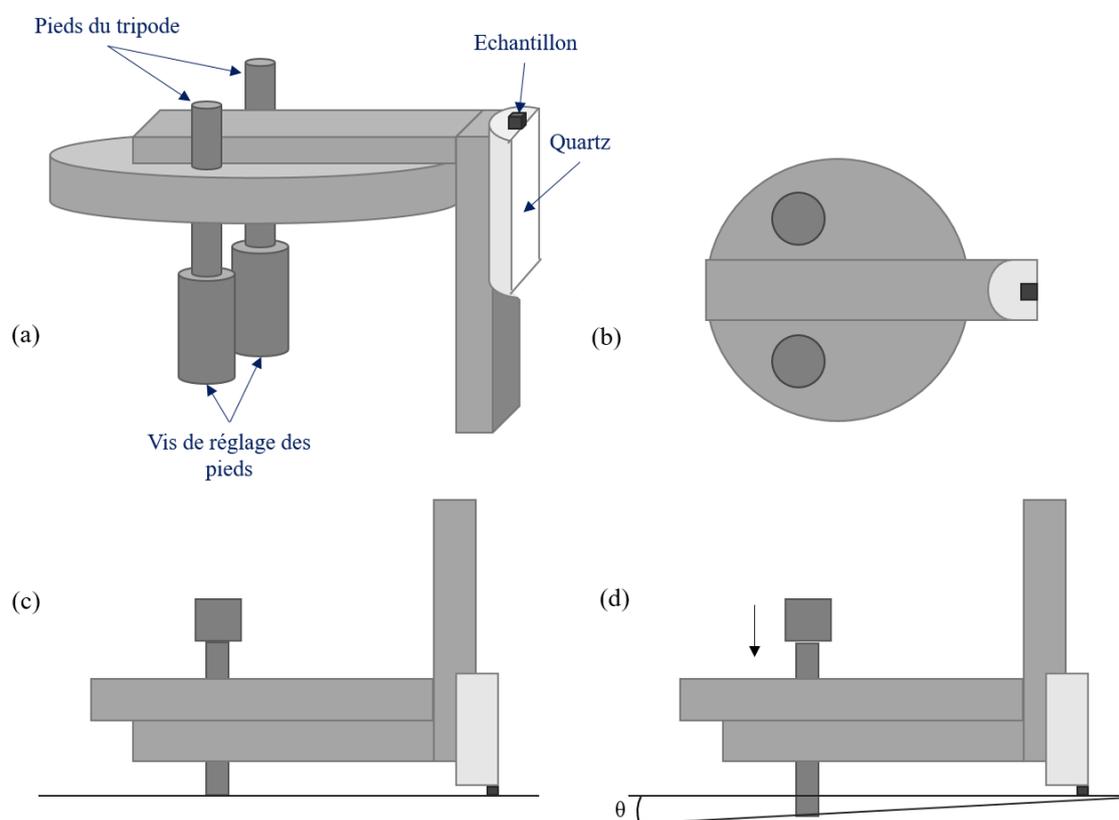


Figure II-2 : Schéma du dispositif tripode de polissage en (a) vue générale, (b) vue sur le support de polissage, (c) condition de polissage sans inclinaison et (d) condition de polissage en biseau.

Il est composé de deux pieds de polissage, dont la hauteur est réglable grâce à des vis micrométriques (**Figure II-2**(a)). Un petit bout d'UO₂ (carré de quelques millimètres par quelques millimètres) est découpé à la scie à fil depuis un disque non irradié puis collé sur un support en quartz (**Figure II-2**(b)). Le réglage est fait tel que l'échantillon est légèrement incliné pendant qu'il est poli. L'objectif est de réaliser un polissage en biseau, de telle sorte que l'échantillon soit très fin d'un côté (pour l'observation) et plus épais de l'autre (pour la manipulation et le collage sur une grille de microscopie). Dans un premier temps, l'échantillon est poli, sans inclinaison (**Figure II-2**(c)), à l'aide d'une polisseuse rotative équipée

de disques abrasifs d'une taille de grain $15\ \mu\text{m}$ pour atteindre une épaisseur d'environ $300\ \mu\text{m}$. Au-delà, l'échantillon est incliné légèrement (**Figure II-2(d)**) et différents disques de polissage diamantés avec des tailles de grain décroissantes ($6\ ;\ 3\ ;\ 1\ ;\ 0,5\ ;\ 0,1\ \mu\text{m}$) sont utilisés successivement pour continuer à amincir la lame en biseau tout en se rapprochant de la surface « polie miroir ».

Un suivi visuel de l'épaisseur de l'échantillon est assuré par microscopie optique en transmission, comme montré sur la **Figure II-3** :

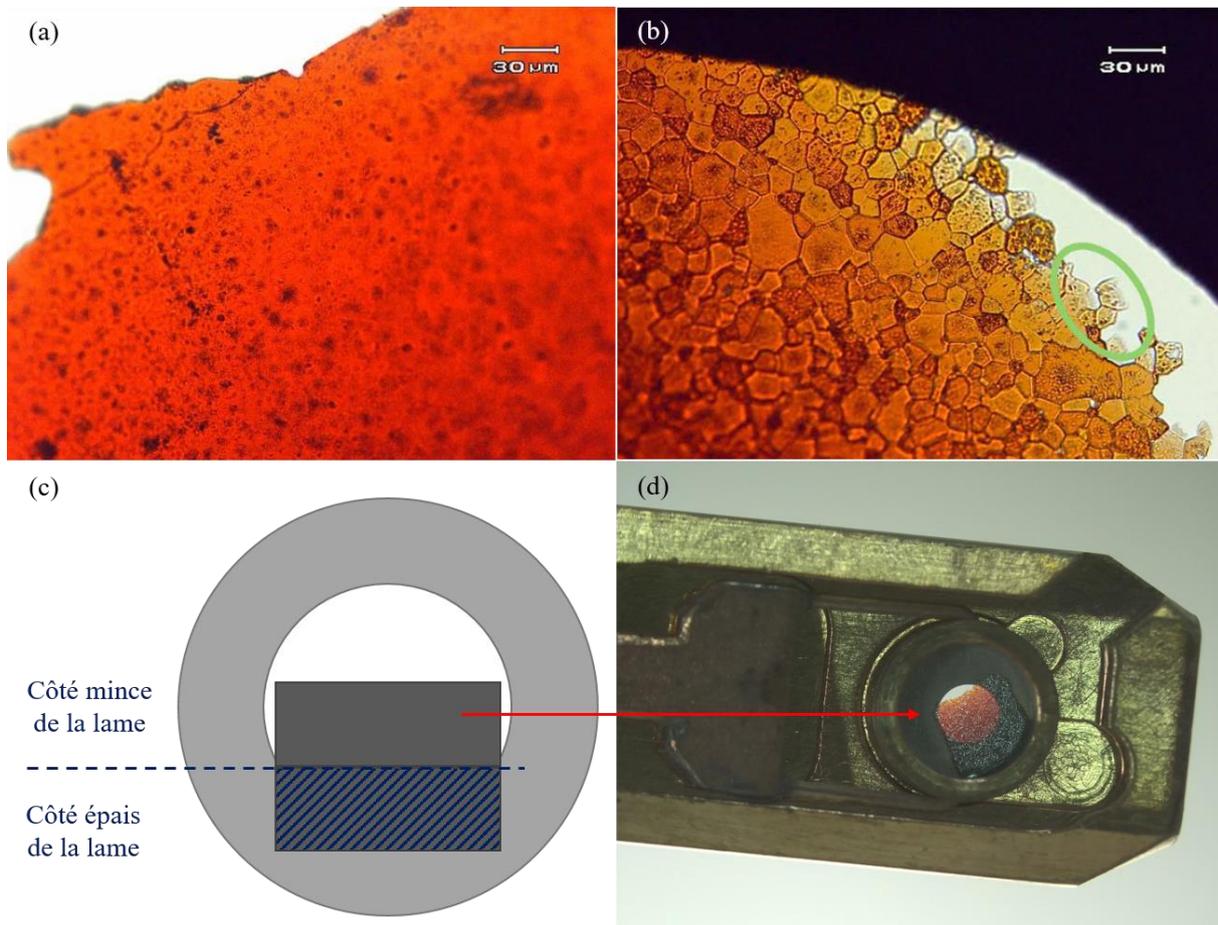


Figure II-3 : Suivi par microscopie optique en lumière transmise (a) avant et (b) après l'attaque chimique [72] et grille MET (c) schématisée et (d) montée sur un porte-objet.

Une fois qu'une épaisseur suffisamment mince est atteinte, de l'ordre de $30\ \mu\text{m}$ (quand les grains au bord de la partie mince apparaissent d'une couleur orange / jaune en microscopie optique en lumière transmise comme montré sur la **Figure II-3(a)** [72]), l'échantillon est collé, côté épais, sur une grille en molybdène de $3\ \text{mm}$ de diamètre (**Figure II-3(c)**). Une fois collé, son amincissement est complété par une dernière étape d'attaque chimique. La grille est plongée pendant quelques secondes dans une solution contenant $2\ \text{mL}$ d'acide nitrique, $10\ \text{mL}$ d'acide acétique glacial et $20\ \text{mL}$ d'acide orthophosphorique chauffée à $120\ ^\circ\text{C}$ [99]. Cette attaque permet également de révéler les joints de grains. Les grains suffisamment minces pour être éligibles à une observation MET apparaissent en blanc sur le microscope optique en lumière transmise (**Figure II-3(b)** [72]). A présent, la grille est prête à être montée sur un porte-objet adapté aux lames minces (**Figure II-3(d)**) et à être irradiée avec un suivi par MET *in situ* sur la plateforme JANNuS Orsay.

1.2.3. Lames minces par FIB – vue transverse

Dans le cas où les irradiations sont réalisées directement sur les disques (**Figure II-1(b)**), une préparation différente est requise pour pouvoir « extraire » la zone irradiée qu'on souhaite caractériser par MET. Ainsi, une coupe transverse est réalisée par polissage ionique, par FIB, pour prélever une lame mince. Cette préparation est réalisée par M. Cabié au sein du Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) à Marseille, avec un MEB FIB DualBeam de marque FEI, de type HELIOS 600 nanolab. Cette méthode permet ainsi de préparer des lames minces en vue transverse et de ce fait de visualiser l'effet des ions implantés depuis la surface jusqu'à leur arrêt dans la matière (à condition que leur arrêt se trouve toujours dans la lame mince d'une longueur d'environ 5 μm). La méthode de préparation est illustrée sur la **Figure II-4** :

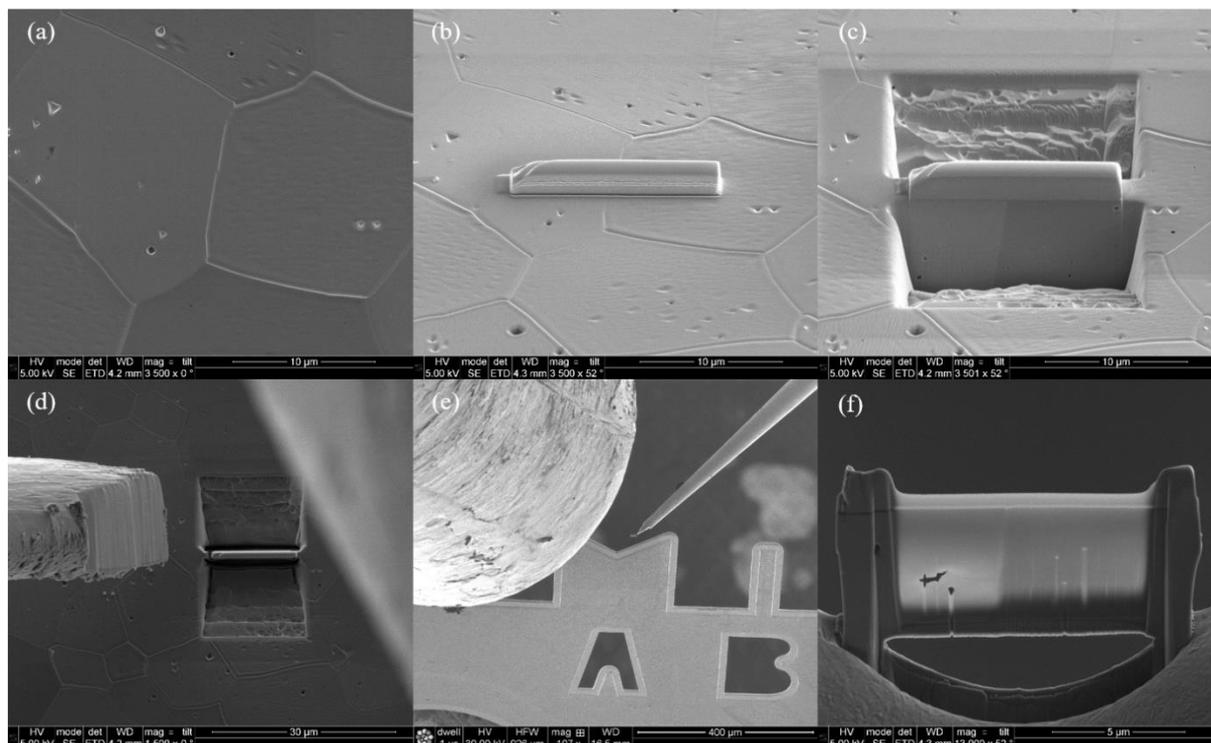


Figure II-4 : Etapes successives de prélèvement et d'amincissement d'une lame mince d' UO_2 par FIB : (a) repérage de la zone à prélever ; (b) dépôt de platine ; (c) creusage par pulvérisation de part et d'autre du mur ; (d) extraction du mur avec la micro pointe ; (e) collage de la lame mince sur la grille MET avec la micro pointe ; (f) amincissement final de la lame mince.

Le MEB-FIB utilisé est composé de deux canons, un canon à électrons (pour l'imagerie MEB) et un canon à ions (pour la pulvérisation et l'imagerie ionique) orientés à 52° l'un par rapport à l'autre. L'échantillon est collé sur un support avec de la laque d'argent pour assurer la conduction des électrons et ainsi faciliter l'observation. La zone repérée pour le prélèvement est choisie de telle sorte à ce que non pas un mais deux grains soient en partie prélevés (**Figure II-4(a)**). Un composé organométallique (composé chimique qui contient au moins une liaison carbone – métal) comportant du platine est déposé, qui servira à protéger la zone à prélever de l'abrasion du faisceau ionique lors des étapes suivantes (**Figure II-4(b)**). De part et d'autre de ce dépôt, une pulvérisation avec des ions Ga^+ 30 keV est réalisée pour « creuser » la matière de telle sorte à avoir un mur (**Figure II-4(c)**) qui est ensuite extrait avec une micro pointe (**Figure II-4(d)**). La longueur de ce mur est d'environ quelques micromètres, et suit la profondeur d'implantation des ions depuis la surface. La lame mince est collée avec un nouveau dépôt sur la grille MET (**Figure II-4(e)**). Par abrasions successives (en diminuant progressivement l'énergie

des ions Ga de 30 à 1 keV ainsi que le courant), la lame est amincie de chaque côté jusqu'à atteindre quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (**Figure II-4(f)**). A noter que la pulvérisation ionique provoque la formation de défauts (ponctuels, petites boucles de dislocation et objets lacunaires sub-nanométriques) qui peuvent nécessiter un post-traitement pour être atténués. Certaines des lames préparées par FIB ont été reprises à l'aide du PIPS II (*Precision Ion Polishing System*), qui utilise des ions Ar (0,3 – 1 keV), afin d'éliminer une partie des défauts créés par le FIB. A ce stade, la lame mince en coupe transverse est prête à être observée au MET de manière *ex situ*. Ces observations sont réalisées au sein de l'installation LECA-STAR au CEA Cadarache (dont une description détaillée du MET sera effectuée dans la deuxième partie).

1.3. Irradiations aux ions

1.3.1. Irradiations à JANNuS Orsay (MET *in situ*)

Dans ce travail de thèse, l'effet de la température d'irradiation a été étudié, notamment grâce à des comparaisons avec les précédents résultats de notre équipe. De plus, ces résultats ont aussi été utilisés pour l'application du modèle Rate Theory. Ainsi, les données de C. Onofri et M. Bricout [73,74,100] figurent dans ce manuscrit. Le **Tableau II-1** dresse le bilan de toutes les irradiations de notre équipe qui ont été réalisées et suivies par MET *in situ* sur la plateforme JANNuS Orsay :

Tableau II-1 : Bilan des irradiations suivies par MET *in situ* sur la plateforme JANNuS Orsay. Les irradiations réalisées au cours de ce travail de thèse sont indiquées en gras.

Mode de faisceau	Ion	Energie (MeV)	Température (°C)	Flux (ions.cm ⁻² .s ⁻¹)	Référence
Simple	Xe ³⁺	0,39	-180	$1,0 \times 10^{11}$; $4,9 \times 10^{10}$	Ce travail ; [74]
			25	$4,0 \times 10^{10}$	[100]
			600	$1,0 \times 10^{11}$	[74]
Simple	Au ²⁺	4	-180	$1,1 \times 10^{11}$	[73]
			25	$1,0 \times 10^{11}$	
			600	$1,9 \times 10^{11}$	
Simple	Si ³⁺	6	-180	$2,0 \times 10^{11}$	Ce travail
			25	$5,2 \times 10^{10}$	[100]
Double	Xe ³⁺ & Si ³⁺	0,39 (Xe) 6 (Si)	-180	$1,0 \times 10^{11}$ (Xe)	Ce travail
				$2,0 \times 10^{11}$ (Si)	
			25	$1,1 \times 10^{10}$ (Xe)	[100]
				$2,2 \times 10^{10}$ (Si)	

Les ions Xe 0,39 MeV (ou Au 4 MeV) ont été utilisés pour favoriser un endommagement balistique. Les ions Si 6 MeV ont été choisis pour leur contribution électronique prédominante, ces ions étant actuellement le meilleur choix de la plateforme JANNuS Orsay en termes de pertes d'énergie électronique, bien qu'ils aient néanmoins une légère contribution balistique. Le rapport de flux Si/Xe vaut 2 pour toutes les irradiations en double faisceau, pour favoriser les pertes d'énergie électronique au sein du couplage.

1.3.2. Irradiations à JANNuS Saclay (MET *ex situ* & spectroscopie Raman)

Le **Tableau II-2** donne l'ensemble des irradiations réalisées, toutes obtenues dans le cadre de ce travail de thèse, sur la plateforme JANNuS Saclay :

Tableau II-2 : Bilan des irradiations réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay. L'ensemble de ces irradiations ont été réalisées au cours de ce travail de thèse.

Mode de faisceau	Ion	Energie (MeV)	Température (°C)	Raman	Fluence d'observation au MET (Au/cm ²)
Simple	Au	4	-180	<i>In situ</i>	7.10 ¹³
			25	<i>In / ex situ</i>	De 5.10 ¹² à 6.10 ¹⁴ (6 fluences)
			800	<i>Ex situ</i>	7.10 ¹³
Double	Au ²⁺ & Fe ⁹⁺	4 (Au) 27 (Fe)	-180	<i>In situ</i>	-
			25	<i>In situ</i>	7.10 ¹³
			800	<i>Ex situ</i>	7.10 ¹³

Les ions Au 4 MeV ont été choisis comme référence pour l'endommagement balistique. Les ions Fe 27 MeV sont utilisés pour leur contribution électronique très élevée (cf. Chapitre I, partie 3.). Le flux utilisé pour les irradiations Au 4 MeV est de $5,0 \times 10^{10}$ ions.cm⁻².s⁻¹, et le rapport de flux Fe/Au vaut 2 pour toutes les irradiations en double faisceau. Toutes ces irradiations ont été suivies par spectroscopie Raman de manière *in situ* (-180 ou 25 °C) ou *ex situ* (25 ou 800 °C). De plus, pour certaines d'entre elles, des lames minces ont été prélevées par FIB dans les disques irradiés pour pouvoir caractériser la microstructure à une ou plusieurs fluences données par MET de manière *ex situ*.

1.3.3. Paramètres d'irradiation (Iradina)

L'outil de simulation Iradina (*Ion Range And Damage In Nanostructures*) [33] est un code utilisant les méthodes de calcul Monte Carlo qui permet de simuler le transport des ions à travers les matériaux et d'en extraire différents profils : déplacements atomiques, implantation des atomes exogènes, pertes d'énergie électronique et balistique.

Dans ce travail, les profils de déplacements atomiques sont déterminés en utilisant le mode *full cascade*, qui considère tous les déplacements d'atomes sur l'ensemble de la cascade de collisions. La longueur de vol libre des atomes suit une distribution aléatoire de Poisson. Le mode *full cascade* utilisé intègre un paramètre récemment proposé dans la littérature, à savoir que chaque atome a son énergie de remplacement égale à son énergie seuil de déplacement [101]. Les énergies seuil de déplacement utilisées sont fixées à 40 eV pour U [102] et à 20 eV pour O [102,103]. Les profils de pertes d'énergie sont calculés en mode *ion profile only*, afin de ne considérer que la perte d'énergie propre à l'ion dans le matériau qu'il traverse. Les profils de déplacements atomiques, d'implantation et de pertes d'énergie des ions utilisés dans ce travail (Xe 0,39 MeV ; Si 6 MeV ; Au 4 MeV ; Fe 27 MeV) sont représentés sur la **Figure II-5** :

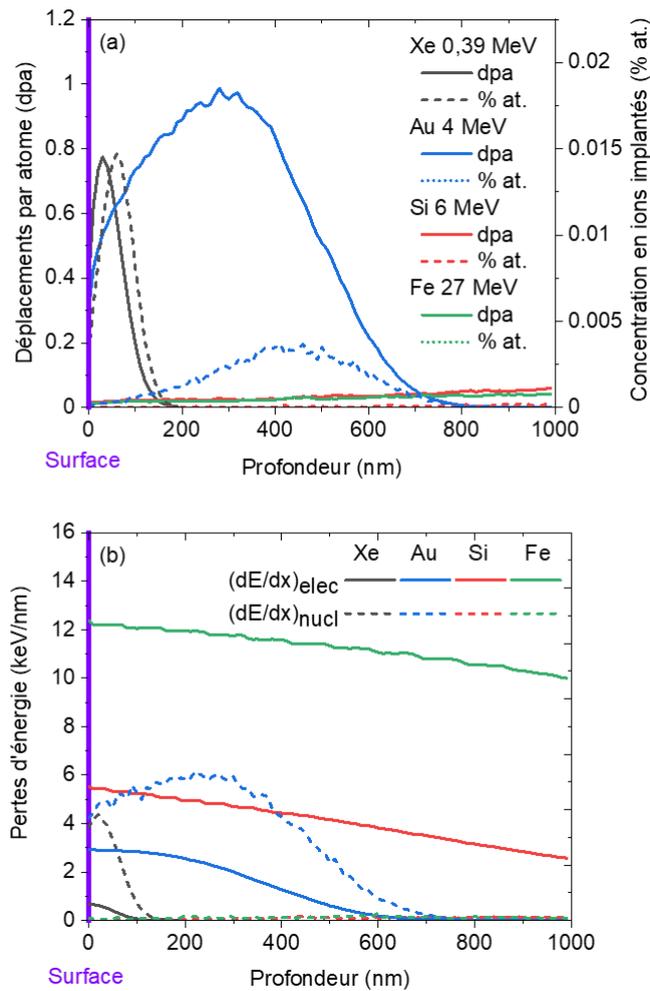


Figure II-5 : Profils (a) de déplacements atomiques et d'implantation pour des fluences de 1×10^{14} ions/cm² (Xe, Au) ou 2×10^{14} ions/cm² (Si, Fe) et (b) de pertes d'énergie électronique et balistique des différents ions utilisés au cours de ce travail de thèse, obtenus avec Iradina.

D'une part, pour les contributions balistiques, les ions Xe induisent des déplacements atomiques et s'implantent dans une zone très proche de la surface d'implantation (jusqu'à 150 nm environ), tandis que les ions Au génèrent plus de dpa mais dans une zone plus étendue en profondeur (jusqu'à 750 nm environ). Les ions Au 4 MeV ont également un niveau de pertes d'énergie électronique plus important que les ions Xe 0,39 MeV. D'autre part, pour les contributions électroniques, les ions Fe 27 MeV ont un niveau de pertes d'énergie électronique deux fois supérieur à celui des ions Si 6 MeV. Ces deux ions font peu de dpa et s'implantent peu entre la surface et 1 μ m de profondeur.

Pour pouvoir comparer les effets d'irradiation sur la microstructure d'UO₂ des différents ions entre eux, il est nécessaire de ramener les fluences d'ions en niveaux de dommage, c'est-à-dire en dpa. La méthode de calculs des dpa moyens en fonction de l'épaisseur considérée est illustrée sur la **Figure II-6** :

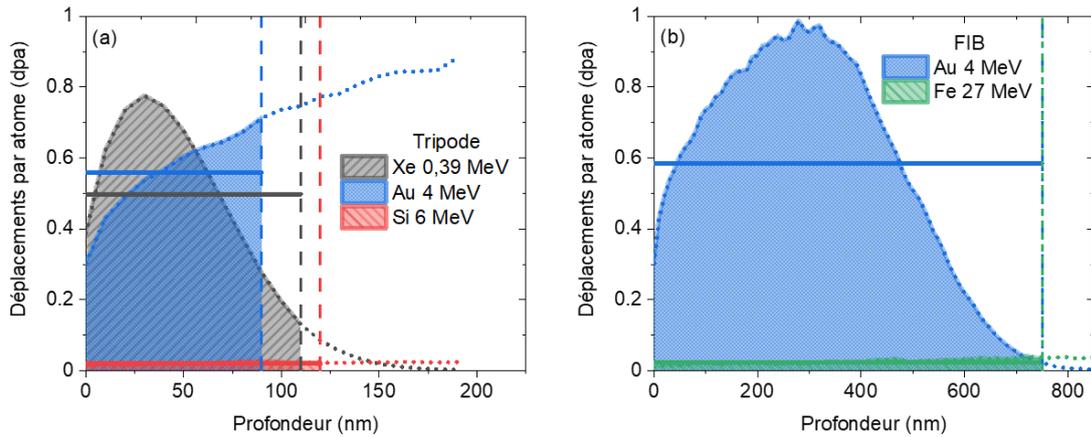


Figure II-6 : Illustration de la méthode de calculs des dpa moyens pour les lames minces réalisées (a) par polissage mécanique (tripode) et (b) par polissage ionique (FIB). Les dpa sont représentés en fonction de la profondeur avec Iradina (lignes pointillées). Les zones hachurées correspondent à (a) l'épaisseur réelle de la lame mince (qui diffère pour chaque échantillon) et (b) la profondeur considérée de la lame mince (correspondant à la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV). Les lignes solides représentent les valeurs moyennes obtenues.

Dans le cas des lames minces directement irradiées aux ions (MET *in situ*, **Figure II-6(a)**) toute la zone d'implantation contenue dans l'épaisseur de l'échantillon sera observée en projection (vue plane). À partir des profils de dpa (calculés depuis les fluences correspondantes), les valeurs de dpa sont donc moyennées sur l'épaisseur réelle de chaque échantillon, mesurée par EELS (technique expérimentale décrite dans la deuxième partie).

Dans le cas des lames minces prélevées par FIB dans les disques après irradiation (MET *ex situ*, **Figure II-6(b)**), l'ensemble de la zone d'implantation des ions Au 4 MeV est observée en vue transverse. Ici, les dpa sont moyennés sur toute l'épaisseur de la zone d'implantation (750 nm), sauf pour certains résultats obtenus dans une région de profondeur définie, auquel cas les dpa sont moyennés dans l'intervalle de profondeur considéré.

Dans le cas des irradiations en double faisceau simultané, les valeurs de dpa entre les deux contributions sont additionnées. Les niveaux de pertes d'énergie électronique et balistique des différents ions utilisés sont donnés dans le **Tableau II-3** :

Tableau II-3 : Niveaux de pertes d'énergie des différents ions utilisés moyennés sur 100 et 750 nm pour les irradiations sur des lames minces et des disques, respectivement, obtenus avec Iradina.

Ion	Xe 0,39 MeV (100 nm)	Si 6 MeV (100 nm)	Au 4 MeV (100 nm)	Au 4 MeV (750 nm)	Fe 27 MeV (750 nm)
$(dE/dX)_{elec}$ (keV/nm)	0,4	5,4	2,9	1,5	11,6
$(dE/dX)_{nucl}$ (keV/nm)	2,9	0,04	4,9	3,6	0,12
Ratio (élec/nucl)	0,1	143,1	0,6	0,4	94,7

Dans les zones de profondeur considérées (100 ou 750 nm), les pertes d'énergie des ions Si 6 MeV et Fe 27 MeV sont majoritairement électroniques. A l'inverse, les pertes d'énergie des ions Xe 0,39 MeV et Au 4 MeV sont essentiellement balistiques, mais il faut noter que pour la même épaisseur (ici 100 nm), la contribution électronique des ions Au est environ 7 fois plus importante que celle des ions Xe.

2. Outils de caractérisation

Cette deuxième partie a pour but de présenter et décrire les deux techniques de caractérisation expérimentales utilisées dans ce travail de thèse : la microscopie électronique en transmission et la spectroscopie Raman.

2.1. Microscopie Electronique en Transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique de caractérisation des matériaux qui permet notamment, grâce à un faisceau d'électrons rapides, d'obtenir une image en projection d'un objet mince (épaisseur de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres). Cette technique a été utilisée dans cette thèse afin de visualiser les défauts étendus dus à l'irradiation aux ions (boucles et lignes de dislocation, objets lacunaires sub-nanométriques) au sein du matériau.

Dans ce travail de thèse, deux METs ont été utilisés pour des études *ex situ* et *in situ*, respectivement au sein de l'installation LECA-STAR (CEA Cadarache) et de la plateforme JANNuS Orsay.

Pour les études *ex situ* sur les lames minces préparées par FIB, le MET utilisé est un modèle TALOS F200-X de la marque FEI. Sa cathode est de type FEG (ZrO/W), il possède une tension maximale d'accélération des électrons de 200 kV et une résolution spatiale en mode faisceau parallèle de 0,19 nm. Il est équipé d'une caméra FEI CETA 2 (CMOS), dotée d'une définition maximale de 4k x 4k, et d'un GIF (*Gatan Imaging Filter*) Continuum.

Pour les études *in situ* sur les lames minces préparées par polissage tripode, le MET utilisé est le modèle TECNAI G² 20 Twin de la marque FEI. Sa cathode est un cristal LaB₆, dont la tension maximale d'accélération des électrons est également de 200 kV, tandis que sa résolution spatiale en mode faisceau parallèle est de 0,27 nm. Il est équipé d'une caméra GATAN OneView 1095, dotée d'une définition maximale de 4k x 4k, et d'un GIF Tridiem. Pendant chaque acquisition, le faisceau d'ions est coupé.

2.1.1. Principe de fonctionnement

La **Figure II-7** illustre la composition d'un MET couplé à un GIF, à partir de celle du MET de l'installation LECA-STAR :

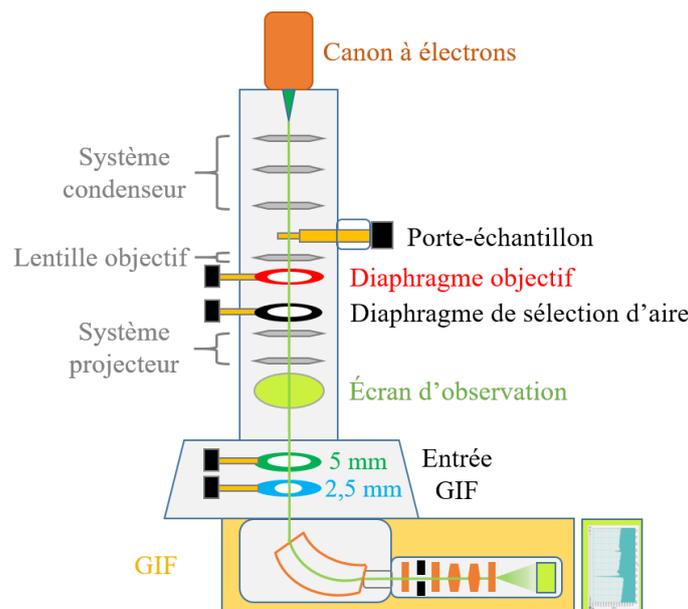


Figure II-7 : Schéma de la composition d'un MET couplé à un GIF (tel que celui disponible sur l'installation LECA-STAR).

Le faisceau d'électrons qui va traverser l'échantillon mince est extrait d'une cathode. Il existe deux façons d'extraire le faisceau : l'émission thermoionique, pour laquelle la cathode (pointe en tungstène ou en monocristal de LaB_6) est chauffée par effet Joule à haute température ; et l'émission par effet de champ, pour laquelle un potentiel électrique élevé est appliqué entre une anode et la cathode FEG (*Field-Emission Guns*, pointe en tungstène ou en tungstène recouvert d'une couche de ZrO). Pour que les électrons se propagent, le canon est placé sous un vide poussé (compris entre 10^{-2} et 10^{-9} Pa selon le type de cathode [104]). Un champ électrique (de quelques centaines de kilovolts) est appliqué dans le canon pour accélérer les électrons ainsi libérés. Le faisceau obtenu est condensé et focalisé par un système de lentilles magnétiques, dit système condenseur, puis va traverser l'échantillon. L'échantillon doit être suffisamment mince pour être traversé (moins de ~ 300 nm pour UO_2). À la sortie de l'échantillon, le faisceau traverse la lentille objectif, qui va permettre de former les images et les clichés de diffraction. Le diaphragme objectif permet de sélectionner une partie du faisceau après que ce dernier ait traversé l'échantillon, à savoir les électrons transmis ou les électrons diffractés, tandis que le diaphragme de sélection d'aire permet d'obtenir le cliché de diffraction d'une zone locale de l'échantillon. Enfin, le système projecteur va permettre d'obtenir l'image de l'objet ou le cliché de diffraction magnifiée sur un écran fluorescent ou une caméra numérique. Le couplage avec un GIF permet de réaliser des mesures d'épaisseur ou de composition chimique par EELS / EFTEM (techniques décrites par la suite).

2.1.2. Contrastes

Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, il y a trois types d'interactions électrons – matière :

- Des électrons traversent l'échantillon sans être déviés et sans perdre d'énergie : ce sont les électrons transmis.
- Des électrons traversent l'échantillon en étant déviés mais sans perdre d'énergie : ce sont les électrons diffusés élastiquement (ou diffractés). Les électrons diffusés à moyens/grands angles peuvent être sélectionnés ou arrêtés par des diaphragmes ou encore sélectionnés par des détecteurs.
- Des électrons traversent l'échantillon en étant déviés et en perdant de l'énergie : ce sont les électrons diffusés inélastiquement (ces derniers sont ceux collectés par le GIF, qui sera décrit plus loin).

Comme mentionné précédemment, le diaphragme objectif du MET permet de sélectionner les électrons transmis ou les électrons diffractés, comme représenté sur la **Figure II-8** :

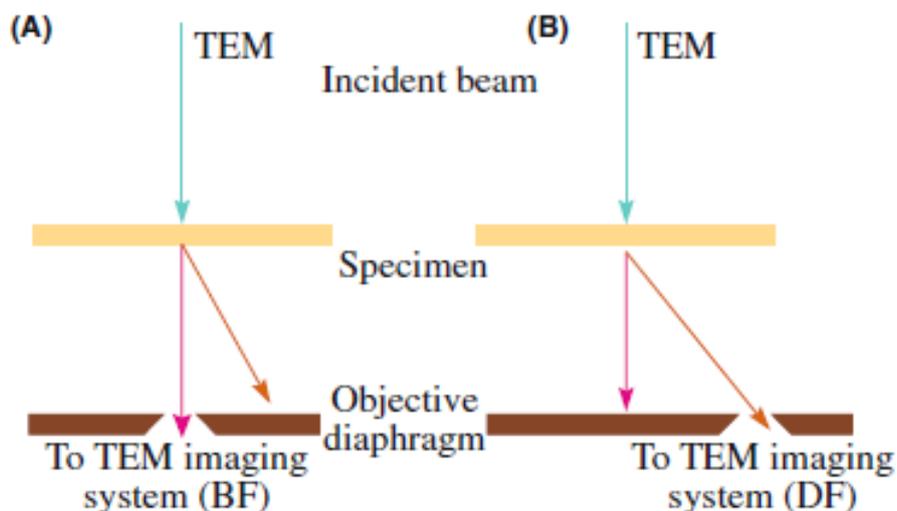


Figure II-8 : Représentation schématique de la formation d'image en (a) champ clair et (b) champ sombre [104].

Lorsque le faisceau transmis est sélectionné, l'image est dite en champ clair (*Bright Field*, BF) ; lorsque le faisceau diffracté est sélectionné, l'image est dite en champ sombre (*Dark Field*, DF). Dans ce travail de thèse, les observations des défauts étendus (boucles de dislocation, objets lacunaires) sont principalement réalisées en microscopie conventionnelle (faisceau parallèle) et en champ clair.

Les dislocations, dans cette étude, sont observées grâce au contraste de diffraction. Si l'échantillon est incliné de manière à ce que dans le cristal les électrons soient peu déviés, alors qu'à proximité de la dislocation ils sont déviés, alors : en champ clair, la dislocation apparaît sous forme de ligne sombre ; et en champ sombre, la dislocation apparaît sous forme de ligne blanche. Il est possible, en orientant l'échantillon cristallin d'une certaine manière, de ne faire diffracter qu'une seule famille de plans. Cette condition est appelée condition à deux ondes.

À l'inverse des boucles de dislocation, les objets lacunaires ne diffractent pas les électrons. L'observation de ces derniers est rendue possible par l'utilisation du contraste de Fresnel (contraste de phase), qui apparaît dans une image non focalisée à cause des interférences dues à la différence de densité entre deux phases traversées. Pour ce faire, il est nécessaire de défocaliser l'image en utilisant la lentille objectif, comme mentionné dans le chapitre I : les objets lacunaires apparaissent sous la forme de points noirs entourés d'une frange blanche en sur-focalisation, tandis qu'en sous-focalisation ils apparaissent sous la forme de points blancs entourés d'une frange noire.

2.1.3. Observation des boucles de dislocation

Lors de l'observation des boucles, ces dernières peuvent apparaître / disparaître / changer de forme selon l'inclinaison de l'échantillon et donc des plans cristallins qui sont en condition de diffraction.

D'une part, la forme des boucles est liée à l'inclinaison de leur plan d'habitat dans la lame. En effet, il correspond au plan additionnel ou manquant (dans le cas d'une boucle interstitielle ou lacunaire, respectivement) responsable de la formation de la boucle. La variation de la forme de la boucle en fonction de l'inclinaison de son plan d'habitat est illustrée sur la **Figure II-9** [64] :

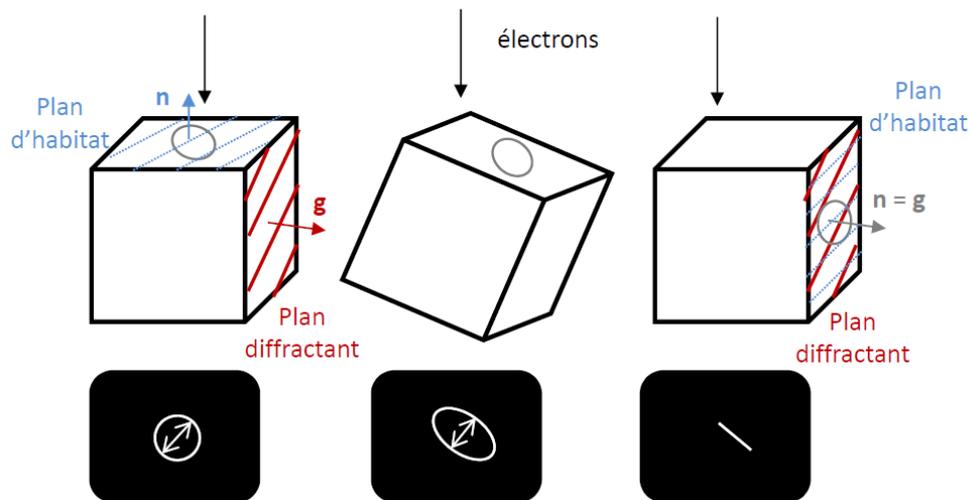


Figure II-9 : Illustration de l'évolution du diamètre d'une boucle de dislocation (indiqué par la double flèche blanche) en fonction de l'inclinaison de l'échantillon [64].

Lorsque la normale au plan d'habitat (n) est parallèle au faisceau d'électrons, la boucle apparaît sous la forme d'un disque (son diamètre est maximal). Lorsque la normale au plan d'habitat est perpendiculaire au faisceau d'électrons, la boucle apparaît sous une forme rectiligne. Entre ces deux conditions, la boucle apparaît comme une ellipse qui s'affine plus ou moins selon l'angle entre la normale au plan d'habitat et le faisceau d'électrons (variation de la longueur du petit axe).

D'autre part, selon le vecteur de diffraction (g), les boucles peuvent être visibles ou invisibles. Ce phénomène dépend du critère d'extinction, défini par $g \cdot b = 0$ (avec b le vecteur de Burgers). Dans le cas des matériaux de structure cubique faces centrées tels que UO_2 , pour une répartition homogène de boucles de dislocation avec des vecteurs de Burgers selon les directions $\langle 110 \rangle$ [68,105], il est possible d'estimer la proportion de boucles éteintes selon le vecteur de diffraction utilisé. Ainsi, il est possible d'évaluer la densité « réelle » à partir de la densité mesurée. Ces proportions sont données dans le **Tableau II-4** :

Tableau II-4 : Proportions de boucles avec un vecteur de Burgers selon $\langle 110 \rangle$ invisibles pour des vecteurs de diffraction selon $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ et $\langle 220 \rangle$, et facteurs de correction à utiliser pour passer de la densité mesurée à la densité « réelle ». V et I signifient que les boucles sont visibles et invisibles, respectivement.

	$g = 111$	$g = 200$	$g = 220$
$[101]$	V	V	V
$[\overline{101}]$	I	V	V
$[110]$	V	V	V
$[\overline{110}]$	I	V	I
$[011]$	V	I	V
$[\overline{011}]$	I	I	V
Boucles invisibles	$1/2$	$1/3$	$1/6$
Facteur de correction	2	1,5	1,2

Ainsi, dans le cas où on compte des boucles de dislocation en utilisant des vecteurs de diffraction différents et qu'on souhaite comparer les valeurs de densités de boucles obtenues entre elles, il est souhaitable d'appliquer ces facteurs correctifs.

De manière générale dans UO_2 irradié aux ions, à basses fluences les petites boucles apparaissent sous la forme de petits points noirs en champ clair. Avec l'augmentation du niveau d'endommagement, ces points noirs grossissent pour prendre la forme elliptique / circulaire caractéristique des boucles de dislocation. Elles peuvent aussi prendre des formes plus complexes selon leur position dans la lame [104], comme les « grains de café ». Ces différentes formes sont montrées sur la **Figure II-10** :

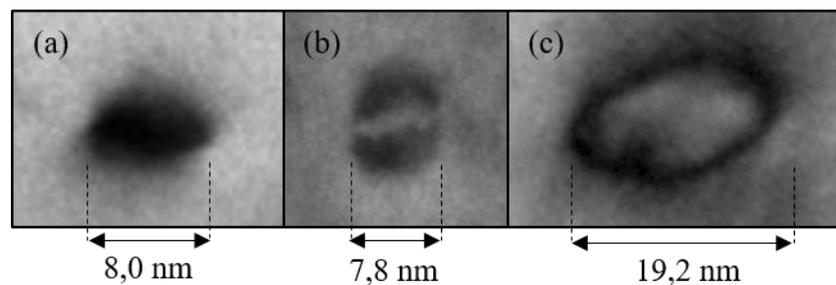


Figure II-10 : Différentes formes de boucles obtenues dans ce travail, ici pour une irradiation avec des ions Au 4 MeV à 800 °C : (a) point noir, (b) grain de café ou (c) forme elliptique.

2.1.4. Mesure d'épaisseur par EELS / EFTEM

Pour pouvoir calculer la densité de boucles ou évaluer le niveau moyen d'endommagement en dpa dans une lame mince, il est nécessaire de mesurer précisément son épaisseur. Cette mesure est rendue possible grâce à la Spectroscopie de Pertes d'Énergie des Electrons (EELS, *Electron Energy-Loss Spectroscopy*). L'EELS est basée sur les variations d'énergie des électrons ayant interagi inélastiquement avec la matière. Comme les pertes d'énergie de ces électrons diffusés sont caractéristiques des éléments rencontrés, l'EELS permet de déterminer la composition chimique locale du matériau étudié. De plus, si la résolution en énergie est suffisante, l'EELS peut fournir des informations sur la structure chimique locale de l'échantillon. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les mesures d'épaisseur par EELS et EFTEM (*Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*).

Après avoir traversé la lame mince, les électrons du faisceau peuvent être collectés par le GIF (cf. **Figure II-7**) qui va mesurer la perte d'énergie des électrons diffusés inélastiquement. Un prisme magnétique permet de séparer les électrons en fonction de leur énergie, puis un système de lentilles focalise les différentes trajectoires des électrons séparés pour que chaque canal de détection corresponde à une dispersion de perte d'énergie. Ceci permet d'obtenir un spectre (sur la caméra du GIF) qui représente l'évolution de l'intensité du signal EELS en fonction de la perte d'énergie des électrons. Un exemple est représenté sur la **Figure II-11** :

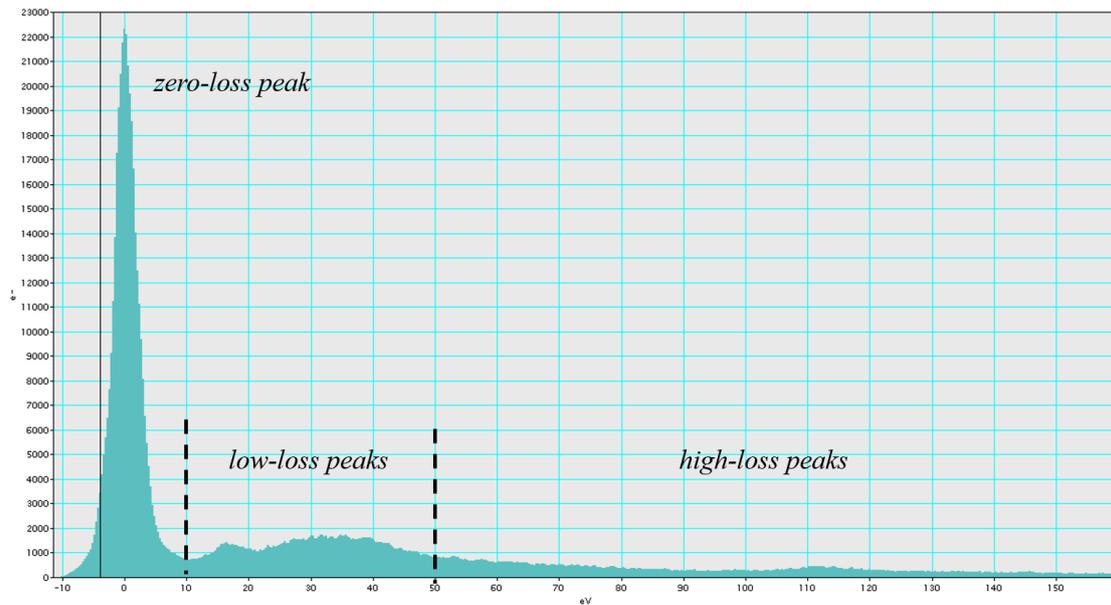


Figure II-11 : Spectre EELS d'une lame mince d' UO_2 acquis avec le logiciel Gatan DigitalMicrograph.

Ce spectre est composé de trois parties :

- Une partie *zero-loss*, qui est le pic très intense situé à 0 eV et qui correspond aux électrons transmis sans perte d'énergie ;
- Une partie *low-loss*, qui s'étend jusqu'à environ 50 eV et qui correspond aux électrons qui ont interagi avec les électrons de valence des atomes de l'échantillon ;
- Une partie *high-loss*, qui correspond aux électrons qui ont interagi avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon.

L'épaisseur d'une zone de l'échantillon (zone choisie à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire) peut être mesurée en faisant le rapport des intensités du spectre total sur l'intensité du spectre dans la zone du pic *zero-loss*. Il s'agit de la méthode log-ratio [106], qui utilise la relation suivante :

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

Avec e l'épaisseur de l'échantillon (en nm), λ le libre parcours moyen des électrons pour la diffusion inélastique (en nm), I_T l'intensité totale du spectre et I_0 l'intensité du pic *zero-loss*. Les rapports d'intensité sont calculés avec le logiciel Gatan DigitalMicrograph.

En complément, au LECA-STAR (MET *ex situ*) il est possible de réaliser des cartographies d'épaisseur par EFTEM. Cette technique permet de former une image MET avec uniquement des électrons d'une énergie spécifique (triés grâce à une fente sélective en sortie du prisme magnétique du GIF). Un exemple est représenté sur la **Figure II-12** :

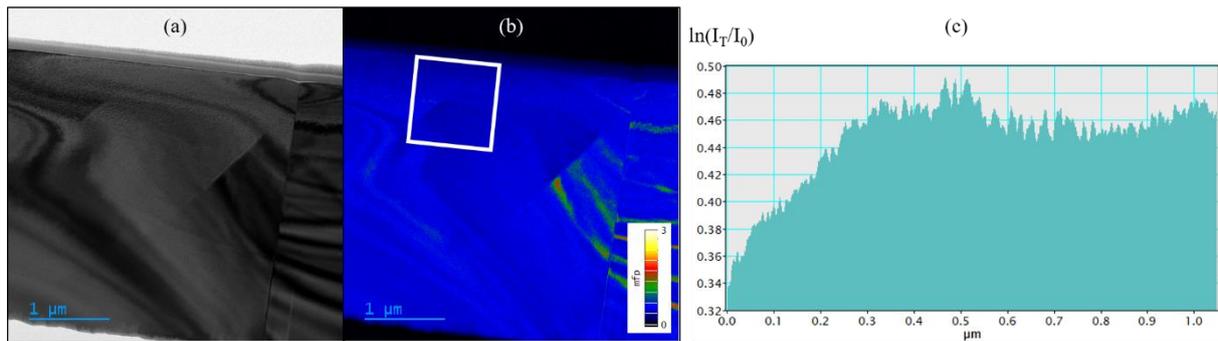


Figure II-12 : Images MET (a) en imagerie conventionnelle champ clair et (b) cartographie d'épaisseur relative avec (c) le profil d'épaisseur relative obtenu dans la zone correspondante (encadré blanc).

Les cartographies d'épaisseur relative obtenues via des images EFTEM sont également basées sur l'équation (2.1). Le contraste de l'image doit dépendre du rapport entre l'intensité du pic *zero-loss* et l'intensité totale du spectre. Il faut donc acquérir une image sans filtre (sans la fente, donc avec les électrons de toutes les énergies) et une image filtrée avec une fenêtre en énergie contenant le pic *zero-loss* (fente placée de sorte à sélectionner une largeur d'énergie des électrons de 10 eV autour du pic *zero-loss*). Le logiciel GATAN recalcule ces deux images puis fait le rapport d'intensité pixel à pixel des deux images pour former une nouvelle image. L'intensité des pixels de cette nouvelle image s'exprime alors en épaisseur relative e/λ (cf. équation (2.1)). Le résultat final est une cartographie en épaisseur relative indiquant les variations d'épaisseur de l'échantillon.

Enfin, pour déterminer l'épaisseur absolue, il faut connaître la valeur de λ (cf. équation (2.1)) ; valeur qui dépend des conditions d'acquisition et est liée à celle du semi-angle de collection β . Ce dernier dépend du diaphragme d'ouverture (en amont du spectromètre) qui détermine le nombre d'électrons collectés. Dans la littérature, il existe plusieurs modèles pour calculer la valeur de λ . L'étude récente de Reyes *et al.* [107] sur UO_2 établit que le modèle le plus pertinent à utiliser est le modèle de Jin, en prenant le nombre atomique moyen plutôt que le nombre atomique effectif.

En tenant compte de ce changement de modèle, les valeurs d'épaisseurs liées aux données obtenues par M. Bricout et C. Onofri [73,74,100] ont été recalculées à partir d'une nouvelle valeur de λ égale à 145 nm ($\beta = 11,81$ mrad). Ainsi, les densités de boucles associées qui sont présentées dans ce travail montrent des écarts légers par rapport à leurs valeurs telles que publiées.

Concernant les nouvelles données acquises dans ce travail de thèse, d'après les valeurs de semi-angle de collection utilisées et le modèle de Jin, les valeurs de λ estimées sont de 175 nm ($\beta = 5,87$ mrad pour le MET de JANNuS Orsay) et de 149 nm ($\beta = 10,3$ mrad pour le MET du LECA-STAR). L'incertitude sur l'épaisseur est estimée à 10 % [108].

2.1.5. Mesure des densités et tailles des défauts étendus

En ce qui concerne les boucles de dislocation, elles sont toutes comptées et mesurées manuellement à l'aide du logiciel ImageJ. Pour la mesure de la taille, lorsque la boucle apparaît sous forme elliptique, elle est mesurée selon l'axe le plus long de l'ellipse. Il y a deux manières de présenter notre jeu de données :

- Calculer le diamètre moyen des boucles, pour lequel l'incertitude est calculée avec la relation suivante :

$$\Delta\phi_{boucle} \approx \phi_{boucle} \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta px}{\phi_{boucle}}\right)^2} \quad (2.2)$$

Avec ϕ_{boucle} le diamètre moyen des boucles (en nm), N le nombre total de boucles mesurées et Δpx l'erreur relative liée au pixel lors de la mesure (en nm, dont la valeur correspond à la longueur de 2 pixels et varie ainsi avec le grandissement utilisé).

- Indiquer la répartition des boucles dans différentes classes de taille. Les boucles sont réparties dans des intervalles de diamètre de la forme $[x, y]$, avec l'incertitude sur le nombre de boucles dans chaque intervalle calculée avec la relation suivante :

$$\Delta\phi_{[x,y]} \approx \phi_{[x,y]} \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N_{[x,y]}}}\right)^2} \quad (2.3)$$

Avec $\phi_{[x,y]}$ la proportion de boucles dont la taille est située dans l'intervalle $[x, y]$ (en %) et $N_{[x,y]}$ le nombre de ces boucles.

La densité des boucles est calculée en comptant le nombre de boucles dans une surface définie, puis en ramenant cette densité surfacique au volume grâce à l'épaisseur mesurée de l'échantillon. Pour chaque échantillon (caractérisations *ex situ*) ou fluence d'irradiation (caractérisations *in situ*), le nombre de boucles comptées peut aller d'environ 20 boucles (pour les très faibles niveaux d'endommagement) jusqu'à 1000 boucles. L'incertitude sur la densité des boucles est obtenue avec l'équation suivante :

$$\Delta d_{boucle} \approx d_{boucle} \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2} \quad (2.4)$$

Avec d_{boucle} la densité moyenne des boucles (en boucles/cm³), e l'épaisseur de la lame mince mesurée par EELS et Δe l'incertitude sur l'épaisseur (fixée à 10 % de e [108]).

En ce qui concerne les objets lacunaires sub-nanométriques, dans un premier temps le recalage (superposition) de deux images en sur- et sous-focalisation dans une même zone est effectué grâce à une macro (développée par M. Angleraud, CEA Cadarache, LCPC) dans FIJI. Dans une petite partie de l'image recalée, les objets lacunaires doivent d'abord être repérés manuellement. Ensuite, un programme intégrant des macros (développé par T. Grenèche, CEA Cadarache, LCPC) est utilisé pour effectuer une série de traitements d'image qui diminuent le bruit de fond, améliorent les contrastes et identifient les objets lacunaires ; ces derniers sont ainsi comptés de manière automatique sur toute l'image pour obtenir une valeur finale de densité avec une statistique élevée. Les paramètres du programme sont affinés de telle sorte à ce que les objets identifiés à la main sur la petite zone et ceux trouvés par le programme correspondent. Cette étape n'a pas été faite systématiquement sur toutes les images, mais sur plusieurs images issues de différentes irradiations pour déterminer un jeu de paramètres présentant un bon compromis, avant de l'appliquer à l'ensemble des images. Pour le calcul des incertitudes, les équations (2.2) et (2.4) sont utilisées de la même manière, avec en plus la prise en compte de l'incertitude sur le comptage automatique pour la densité (estimée à 4 %).

Pour finir, la densité de lignes (cm/cm³) est obtenue en mesurant la longueur des différents segments qui les composent dans une surface définie. Son incertitude est principalement liée à l'incertitude sur l'épaisseur.

2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation des matériaux non destructive qui permet, grâce à un faisceau monochromatique (laser), de suivre l'évolution du désordre local provoqué par l'irradiation.

2.2.1. Principe de la diffusion Raman

Lors d'une interaction lumière – matière, les photons du faisceau incident peuvent être réfléchis, absorbés, transmis ou diffusés. Dans le cas de la spectroscopie Raman, c'est le phénomène de diffusion qui est en jeu.

Pour rappel, la relation de Planck-Einstein traduit le modèle corpusculaire de la lumière de la façon suivante :

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.5)$$

Avec E l'énergie du photon (en J), h la constante de Planck ($h \approx 6,63 \times 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence (en Hz), c la célérité de la lumière dans le vide ($c \approx 3 \times 10^8$ m/s) et λ la longueur d'onde (en m) inversement proportionnelle à l'énergie et qui peut être exprimée en nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ (en m^{-1}).

La **Figure II-13** [109] illustre les raies particulières associées à la diffusion de la lumière :

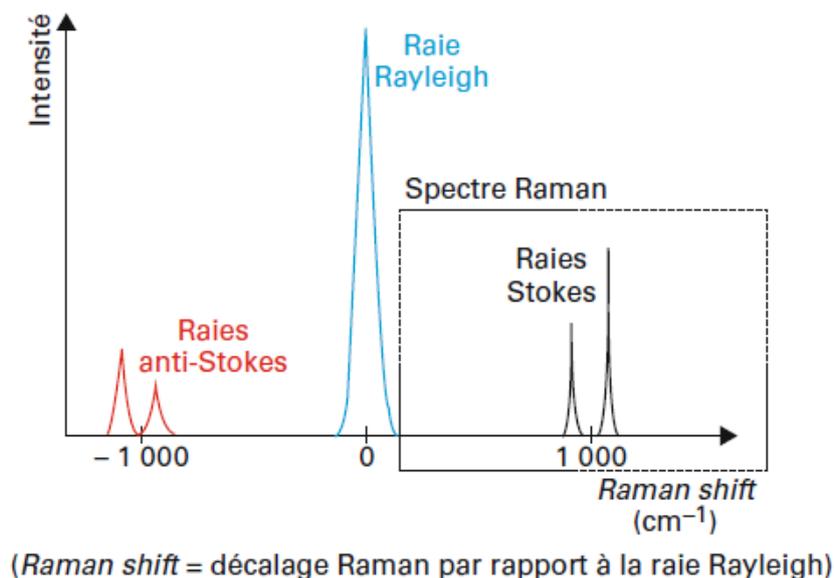


Figure II-13 : Raies Raman Stokes et anti-Stokes symétriques par rapport à la raie Rayleigh [109].

Il existe deux cas de figure pour la diffusion d'un photon :

- Le photon est diffusé élastiquement : il est dévié sans perdre d'énergie. C'est la diffusion Rayleigh.
- Le photon est diffusé inélastiquement : il est dévié et son énergie est modifiée (elle peut augmenter ou diminuer). C'est la diffusion Raman. Ce type de diffusion se produit pour environ 1 sur 10^7 photons [109].

La diffusion Raman est elle-même sous-divisée en deux contributions, selon la modification d'énergie entre le photon incident (E_i) et du photon diffusé (E_d) :

- $E_i > E_d$: le milieu absorbe de l'énergie du photon incident, le photon diffusé a donc une énergie inférieure à celle du photon incident. La longueur d'onde de la lumière diffusée est supérieure à celle de la lumière émise, elle est décalée vers le rouge. C'est la diffusion Stokes.
- $E_i < E_d$: le photon incident absorbe de l'énergie du milieu, le photon diffusé a donc une énergie supérieure à celle du photon incident. La longueur d'onde de la lumière diffusée est inférieure à celle de la lumière émise, elle est décalée vers le bleu. C'est la diffusion anti-Stokes.

Le spectre Raman (cf. encadré **Figure II-13**) est obtenu à partir des raies Stokes. Il est constitué de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la différence d'énergie entre le photon incident (de longueur d'onde λ_i) et le photon diffusé (de longueur d'onde λ_d). Pour exprimer cette différence, appelée écart (ou décalage) Raman, on traduit ces valeurs d'énergie en nombre d'onde σ (en cm^{-1}) avec la relation suivante :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d} \quad (2.6)$$

2.2.2. Acquisition de spectres Raman dans UO_2

Dans la pratique, le spot laser est focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à l'objectif du microscope et le spectromètre acquiert les photons diffusés par l'échantillon. Des filtres holographiques séparent le signal Raman du signal Rayleigh, puis les photons diffusés inélastiquement sont séparés en gammes de longueurs d'onde individuelles par un monochromateur. Une caméra CCD acquiert les informations spectrales résultantes.

Le spectromètre Raman utilisé dans ce travail de thèse est le modèle InVia Reflex de Renishaw, couplé à un microscope optique Leica (JANNuS Saclay). Un laser de type Nd-YAG de longueur d'onde 532 nm / d'énergie 2,34 eV (vert) a été utilisé. La profondeur sondée par le laser vert dans UO_2 est environ 1 μm [110]. Pour la calibration du spectromètre, un échantillon de silicium monocristallin avec une bande principale à 520,5 cm^{-1} est utilisé. Deux types d'analyses Raman ont été effectuées : des analyses ponctuelles *in situ* pendant les irradiations (en utilisant un objectif équivalent $\times 10$), et des analyses de zones (cartographies) *ex situ* après l'irradiation (en utilisant un objectif équivalent $\times 100$). Le traitement des données est effectué avec le logiciel WiRE 4.4 de Renishaw.

Les analyses *in situ* permettent de suivre l'évolution du signal Raman sur un même point du matériau pendant toute l'irradiation, grâce à une fibre optique qui relie le spectromètre à la chambre d'irradiation. L'acquisition *in situ* est possible entre -180 et 300 °C. Pendant chaque acquisition ponctuelle, le faisceau d'ions est coupé. Cette acquisition s'effectue à la puissance nominale du laser. Le diamètre du spot laser est de 2,6 μm (objectif équivalent $\times 10$). Le spectre est acquis sur un intervalle de nombres d'onde situé entre 180 et 1400 cm^{-1} pendant 60 s.

Les cartographies *ex situ* permettent, pour une fluence d'irradiation donnée, d'effectuer l'analyse d'une zone avec un objectif plus grand. L'analyse est plus précise en raison de la puissance du laser qui est répartie dans une zone sondée plus petite que dans le cas de l'analyse *in situ*. Les acquisitions sont réalisées à 10 % de la puissance nominale du laser pour éviter l'oxydation en surface de l'échantillon. Le diamètre du spot laser est de 0,76 μm (objectif équivalent $\times 100$). Sur un quadrillage rectangulaire, une acquisition est effectuée à chaque nœud, permettant d'obtenir une valeur moyennée sur le nombre total d'acquisitions. Les spectres (160 d'après la taille définie du quadrillage dans ce travail) sont acquis sur un intervalle de nombres d'onde situé entre 180 et 1400 cm^{-1} pendant 40 s.

La **Figure II-14** présente la différence entre un spectre d'UO₂ non-irradié et un spectre d'UO₂ irradié aux ions :

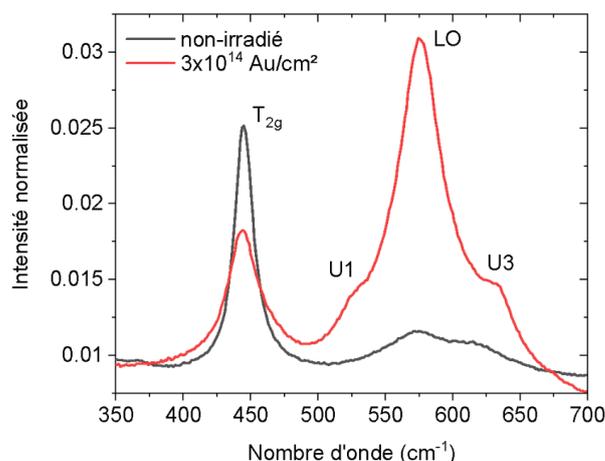


Figure II-14 : Spectre Raman d'UO₂, acquis avec le laser vert (532 nm) de manière *ex situ*, avant et après irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 3×10^{14} Au/cm².

En lien avec ce qui a été présenté dans le Chapitre I, ici il est possible d'observer, d'une part, la diminution d'intensité de la bande T_{2g} (importante au tout début de l'irradiation puis progressive), ainsi que son élargissement (progressif avec l'irradiation) ; et d'autre part, l'augmentation d'intensité des bandes du triplet de défauts (U1, LO, U3). Il est également possible de distinguer la bande U4 légèrement observable, située vers 465 cm⁻¹, qui évolue peu avec l'irradiation.

Ainsi, l'aire de la bande T_{2g} évolue très peu avec l'irradiation, c'est directement son élargissement (la différence entre la largeur après irradiation et sa largeur initiale avant irradiation) qui est suivi. Dans le cas du triplet de défauts, la variation d'aire est significative, c'est l'évolution de l'aire de chacune des bandes qui est suivie.

2.2.3. Ajustements des spectres Raman dans UO₂

Pour exploiter les spectres, ces derniers ont été ajustés afin d'en extraire les valeurs d'aires (dans le cas des bandes du triplet de défauts) ou de largeur (dans le cas de la bande T_{2g}), afin de représenter l'évolution de ces dernières en fonction de la fluence, dans le but d'étudier les cinétiques d'endommagement pour les différentes irradiations réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay (cf. **Tableau II-2**).

Tous les ajustements des spectres ont été réalisés avec le logiciel WiRE, en tenant compte des cinq bandes présentées sur la **Figure II-14**. Les ajustements obtenus, dans les deux conditions *in situ* et *ex situ*, sont représentés sur la **Figure II-15** :

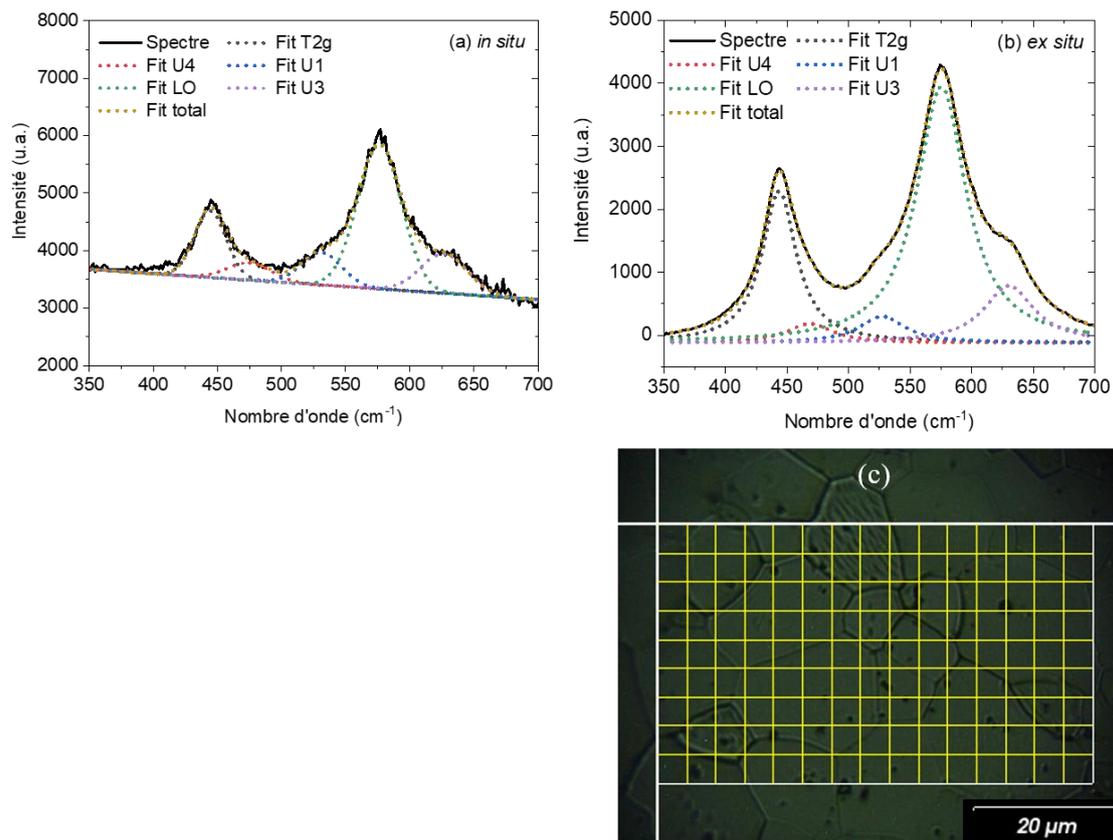


Figure II-15 : Ajustement des spectres Raman d'UO₂ irradiés à 25 °C en condition (a) *in situ* (un seul spectre) et (b) *ex situ* (spectre moyen) avec (c) la zone cartographiée correspondante (160 acquisitions).

Dans le cas des spectres *in situ*, il n'y a qu'un seul spectre par fluence donnée. Dans le cas des spectres *ex situ*, à une fluence donnée, un spectre moyen est calculé sur l'ensemble des acquisitions. En raison du grand nombre d'acquisitions et de la meilleure qualité du signal en *ex situ* (dû aux pertes d'énergie sur la fibre optique et de l'objectif équivalent $\times 10$ en *in situ*), l'ajustement des spectres est meilleur que celui des spectres *in situ*.

Pour ces raisons, l'incertitude sur les valeurs ajustées est plus élevée pour la condition *in situ* par rapport à la condition *ex situ*. Pour la détermination des incertitudes liées à chaque bande, elles ont été estimées à l'aide du logiciel Origin, qui propose une fonction d'ajustement incluant un calcul des incertitudes. Étant donné le caractère mixte des bandes du triplet de défauts, la fonction Pseudo-Voigt a été utilisée pour ajuster les spectres.

A partir de ces valeurs ajustées, différentes cinétiques ont été établies en fonction du niveau d'endommagement, telles que l'élargissement de la bande T_{2g} (écart entre sa largeur et sa largeur initiale) et l'évolution de chaque aire (normalisée par rapport à la T_{2g}) des bandes du triplet de défauts.

3. Outil de modélisation : modèle Rate Theory

Dans la littérature, un certain nombre de données expérimentales sur les effets des pertes d'énergie pendant l'irradiation ont été accumulées dans UO_2 . Cependant, il est difficile de décrire et comprendre les mécanismes qui sont mis en jeu, notamment pour l'effet des pertes d'énergie électronique, en dehors des descriptions expérimentales. Ces résultats expérimentaux pourraient grandement bénéficier de la contribution de simulations pour identifier ces mécanismes. C'est pourquoi un modèle Rate Theory a été utilisé dans ce travail ; ce qui fait l'objet de cette troisième partie.

Un modèle Rate Theory (RT), précédemment appliqué à ThO_2 irradié aux ions [111], a été utilisé pour étudier les mécanismes d'évolution des boucles de dislocation dans UO_2 sous irradiation. Les données expérimentales utilisées sont celles des campagnes d'irradiations réalisées à JANNuS Orsay (le bilan des irradiations est donné dans le **Tableau II-1**). Il s'agit d'un modèle simple, correspondant à une évolution temporelle des défauts ponctuels (monomères : lacunes et interstitiels d'uranium / oxygène) qui peuvent s'agglomérer pour former des boucles de dislocation, uniquement caractérisées par leur densité et leur taille moyenne. Le modèle est basé sur la connaissance du fait que, dans la gamme de température d'intérêt (entre -180 et 600 °C), les interstitiels d'uranium [41–44] ou amas d'interstitiels [56] sont mobiles, alors que les lacunes d'uranium sont immobiles. Le modèle se base sur des boucles dont la croissance s'effectue par l'absorption stœchiométrique d'un interstitiel d'uranium et de deux interstitiels d'oxygène (un anti-Schottky). Il considère les boucles de dislocation de nature interstitielle avec un vecteur de Burgers selon $\langle 110 \rangle$ comme le principal défaut étendu [68], tandis que les objets lacunaires ont une évolution négligeable dans cette gamme de température [84]. L'évolution de la concentration des monomères est régie par les équations suivantes :

$$\frac{dC_{O_i}}{dt} = G_O - \frac{\Omega_0}{a^2} (36D_{O_i} + 96D_{V_O}) C_{V_O} C_{O_i} - \frac{12}{L^2} D_{O_i} C_{O_i} - 2 \cdot \pi r_0 j_i^L \cdot 2\pi R_L N_L - 2j_{ii} \quad (2.7)$$

$$\frac{dC_{U_i}}{dt} = G_U - \frac{\Omega_0}{a^2} (48D_{U_i} + 48D_{V_U}) C_{V_U} C_{U_i} - \frac{12}{L^2} D_{U_i} C_{U_i} - \pi r_0 j_i^L \cdot 2\pi R_L N_L - j_{ii} \quad (2.8)$$

$$\frac{dC_{V_O}}{dt} = G_O - \frac{\Omega_0}{a^2} (36D_{O_i} + 96D_{V_O}) C_{V_O} C_{O_i} - \frac{12}{L^2} D_{V_O} C_{V_O} - 2 \cdot \pi r_0 j_v^L \cdot 2\pi R_L N_L \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_{V_U}}{dt} = G_U - \frac{\Omega_0}{a^2} (48D_{U_i} + 48D_{V_U}) C_{V_U} C_{U_i} - \frac{12}{L^2} D_{V_U} C_{V_U} - \pi r_0 j_v^L \cdot 2\pi R_L N_L \quad (2.10)$$

Où Ω_0 est la densité atomique (en cm^3/atome , avec $\Omega_0 = \frac{a^3}{12}$ pour une structure fluorine), a est le paramètre de maille (en cm), r_0 est le rayon de cœur de la dislocation ($r_0 = 4 \times a$, en cm), j_v^L et j_i^L sont les flux de lacunes et d'interstitiels à la surface des boucles (en cm^{-2}/s), j_{ii} est le flux de formation d'amas de deux anti-Schottky (en cm^{-3}/s) et D_K est le coefficient de diffusion du monomère associé (K lacune/interstitiel, en cm^2/s). Les coefficients de diffusion sont exprimés à l'aide d'une loi d'Arrhenius de la forme $D = D_0 e^{-\frac{E_m}{k_B T}}$, où E_m représente l'énergie de migration de chaque monomère (en eV), k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K), T est la température (en K) et D_0 est le préfacteur du coefficient de diffusion (en cm^2/s) de chaque monomère : 0,65 pour V_U ; 0,02 pour V_O ; 0,01 pour U_i et O_i [112–114].

Les six variables sont les concentrations en chaque monomère C_K (en cm^{-3}), la densité de boucles N_L (en boucles/ cm^3) et le rayon moyen des boucles R_L (en cm). Les paramètres expérimentaux sont le taux de production de monomères G_K (en cm^{-3}/s) et l'épaisseur de la lame mince L (en cm). G_K est calculé à partir du ratio entre le flux de dpa (en dpa/s) et la densité atomique Ω_0 . Le flux de dpa est obtenu avec Iradina à partir des flux d'ions expérimentaux ramenés sur l'épaisseur de la lame mince, tel que décrit précédemment sur la **Figure II-6(a)**. Le **Tableau II-5** donne, pour chaque irradiation, les flux de dpa calculés à partir des épaisseurs de lames minces et des flux d'ions :

Tableau II-5 : Flux de dpa calculés à partir des flux d'ions et des épaisseurs d'échantillons pour toutes les irradiations réalisées à JANNuS Orsay.

Irradiation	Température (°C)	Epaisseur de la lame mince (nm)	Flux d'ions (ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	Flux de dpa (dpa/s)
Xe 0,39 MeV	-180	50	$4,9 \times 10^{10}$	$3,2 \times 10^{-4}$
	25	60	$4,0 \times 10^{10}$	$2,7 \times 10^{-4}$
	600	40	$1,0 \times 10^{11}$	$6,2 \times 10^{-4}$
Au 4 MeV	-180	60	$1,1 \times 10^{11}$	$5,8 \times 10^{-4}$
	25	150	$1,0 \times 10^{11}$	$6,2 \times 10^{-4}$
	600	30	$1,9 \times 10^{11}$	$7,1 \times 10^{-4}$
Si 6 MeV	-180	175	$2,0 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^{-5}$
	25	80	$5,2 \times 10^{10}$	$5,3 \times 10^{-6}$
Xe & Si	-180	150	$1,0 \times 10^{11}$ (Xe)	$4,0 \times 10^{-4}$
			$2,0 \times 10^{11}$ (Si)	
	25	65	$1,1 \times 10^{10}$ (Xe) $2,2 \times 10^{10}$ (Si)	$6,8 \times 10^{-5}$

Dans les équations (2.7 – 2.10), le premier terme représente le terme de production de défauts, c'est-à-dire la création de monomères par l'irradiation. Le second terme correspond à la recombinaison des paires lacune / interstitiel. Les coefficients caractérisent le nombre de sites suffisamment proches pour permettre la recombinaison spontanée des monomères, d'après Olander [115]. Le troisième terme est associé à la disparition des monomères à la surface des lames minces. Le quatrième terme représente l'absorption des monomères à la surface des boucles. Le dernier terme caractérise la disparition d'interstitiels à chaque formation d'un amas de deux anti-Schottky (6 interstitiels, deux U_I + quatre O_I), ce qui correspond à la formation d'une petite boucle dans le modèle. Le facteur 2 dans le quatrième et cinquième terme des équations de l'oxygène tient compte de la stœchiométrie des boucles. Le flux de formation d'amas de deux anti-Schottky est exprimé par l'équation suivante :

$$j_{ii} = \frac{\Omega_0}{a^2} \frac{Z_{2,U_i} D_{U_i} C_{U_i}^2 Z_{2,O_i} D_{O_i} C_{O_i}^2}{2Z_{2,U_i} D_{U_i} C_{U_i}^2 + Z_{2,O_i} D_{O_i} C_{O_i}^2} \quad (2.11)$$

Où $Z_{2,K}$ est le nombre combinatoire déterminé par le nombre de sites interstitiels octaédriques les plus proches convenant à la formation de di-interstitiels [115].

Le flux de monomères (interstitiels et lacunes, respectivement) à la surface des boucles est défini par les équations suivantes :

$$j_i^L = \frac{1}{r_0 \ln\left(\frac{8R_L}{r_0}\right)} \times \frac{D_{U_i} C_{U_i} D_{O_i} C_{O_i}}{2D_{U_i} C_{U_i} + D_{O_i} C_{O_i}} \quad (2.12)$$

$$j_v^L = \frac{1}{r_0 \ln\left(\frac{8R_L}{r_0}\right)} \times \frac{D_{V_U} C_{V_U} D_{V_O} C_{V_O}}{2D_{V_U} C_{V_U} + D_{V_O} C_{V_O}} \quad (2.13)$$

Dans les équations (2.11 – 2.13), le dernier terme est la particularité de ce modèle : il définit le concept de modèle à deux sous-réseaux, avec un sous-réseau lent (le réseau d'uranium) et un sous-réseau rapide (le réseau d'oxygène). Le produit entre le coefficient de diffusion et la concentration $D \cdot C$ fait que le flux n'est pas piloté uniquement par la diffusion de l'espèce la plus rapide, mais aussi par la concentration des espèces d'uranium et d'oxygène. Par conséquent, l'espèce avec le terme $D \cdot C$ le plus bas, qui contribue le moins à la diffusion, est celle qui gouverne la croissance des boucles. Ainsi, en raison de la très faible mobilité des lacunes d'uranium, j_v^L devient négligeable dans cette gamme de température (-180 – 600 °C).

Enfin, la densité et le rayon moyen des boucles sont calculés par les équations suivantes :

$$\frac{dN_L}{dt} = j_{ii} + \varepsilon (G_O + G_U) - \tau N_L^2 R_L^2 \quad (2.14)$$

$$\frac{dR_L}{dt} = 3\Omega_0 \frac{2\pi r_0}{b} j_i^L \quad (2.15)$$

Où τ est la fréquence de disparition des boucles (en cm/s), b est la norme du vecteur de Burgers des boucles (en cm). Le facteur 3 tient compte du fait que chaque absorption d'un anti-Schottky entraîne une augmentation de la taille des boucles de trois atomes, régie par l'absorption stœchiométrique d'un U_I et de deux O_I . ε représente le nombre de boucles créées directement dans la cascade de collisions. Le terme de disparition de boucle dépendant de la température est défini par une loi d'Arrhenius de la forme $\tau = \tau_0 \times e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$, avec deux paramètres ajustables τ_0 (en cm/s) et E_a (en eV). A noter que les deux termes ε et τ ont été rajoutés à ces équations dans le cadre de ce travail de thèse, et sont donc des nouveautés par rapport à la littérature.

Des conditions initiales (à $t = 0$) sont définies pour les concentrations en monomères, la densité de boucles et le rayon moyen des boucles. Les concentrations et la densité commencent à 0 (les concentrations à l'équilibre thermique étant négligeables). Cependant, pour le rayon moyen des boucles, un rayon initial est défini, tel que toute boucle qui se forme possède un rayon égal au rayon initial (elles peuvent grossir par la suite). La valeur du rayon initial est déterminée sur la base de nos observations MET à faibles niveaux de dpa.

Par conséquent, les paramètres ajustables du modèle sont : les énergies de migration des monomères (E_m) à l'exception des lacunes d'uranium (dont la valeur est fixée à 3,9 eV d'après l'assomption mentionnée précédemment qu'elles sont immobiles) ; le pré-facteur et l'énergie d'activation de disparition des boucles (τ_0 , E_a) ; et le nombre de boucles formées dans la cascade de collision (ε). Les paramètres expérimentaux sont la température, l'épaisseur de l'échantillon, le flux de dpa et le rayon initial.

Ainsi défini, le modèle considère deux mécanismes de création de boucles : la nucléation de petites boucles par la formation d'amas de deux anti-Schottky et la nucléation de boucles directement dans la cascade de collisions. A l'heure actuelle, le modèle n'est pas capable de faire la distinction entre la taille des boucles formées directement dans la cascade et la taille des boucles formées par diffusion et regroupement de deux anti-Schottky, étant donné qu'il est trop simple pour considérer la taille des différents amas de défauts (contrairement à un modèle de dynamique d'amas). Le grossissement des boucles s'effectue par l'absorption d'anti-Schottky, régie par le flux d'interstitiels à la surface des boucles. Le modèle, tel que décrit pour cette gamme de température, n'intègre aucun mécanisme de diminution de la taille des boucles. En ce qui concerne la disparition des boucles, elle peut se produire expérimentalement par divers mécanismes (cf. Chapitre I, sous-partie 2.3.3.), cependant, le terme associé dans le modèle ne traduit pas d'un mécanisme précis. Pour appliquer ce modèle (résolution des équations différentielles), le logiciel Matlab a été utilisé. Seulement quelques secondes sont nécessaires pour obtenir les résultats d'une analyse.

4. Conclusion

Pour étudier le rôle de la température d'irradiation dans le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 , des caractérisations ont été réalisées sur des échantillons pendant ou après des irradiations aux ions. Les résultats de ces irradiations, couplés à des simulations, permettent d'étudier les mécanismes mis en jeu selon les différents paramètres.

Différentes préparations d'échantillon (disques, lames minces par polissage mécanique ou par polissage ionique) et des irradiations dans différents régimes (balistique et/ou électronique) et à plusieurs températures ont été réalisées. Les caractérisations (*in situ* et *ex situ*) par MET et par spectroscopie Raman permettent d'étudier les cinétiques d'évolution des défauts étendus et du désordre lié aux défauts ponctuels, respectivement. Le modèle Rate Theory, appliqué aux données de MET *in situ*, permet d'identifier les paramètres influencés par la température d'irradiation ou par les pertes d'énergie électronique.

Dans les deux prochains chapitres, les résultats des caractérisations et des simulations vont être présentés en détail et discutés.

Chapitre III : Effet de la température d'irradiation sur le dommage induit par les pertes d'énergie balistique dans UO₂

Ce troisième chapitre a pour objectif de présenter puis discuter les résultats obtenus sur les dommages induits par les pertes d'énergie balistique dans UO₂, et sur leur évolution avec l'effet de la température d'irradiation.

Dans un premier temps, les données acquises par microscopie électronique en transmission (MET) seront présentées, avec d'abord les résultats des irradiations à JANNuS Orsay suivies de manière *in situ*, puis les résultats des irradiations à JANNuS Saclay caractérisées de manière *ex situ*. Dans cette partie, des données quantitatives sur les boucles de dislocation seront principalement présentées. Pour leur analyse et interprétation, ces résultats seront mis en regard des cinétiques d'évolution des boucles de dislocation calculées par le modèle Rate Theory.

Dans un second temps, les acquisitions par spectroscopie Raman issues des irradiations à JANNuS Saclay seront présentées, avec d'une part les cinétiques *in situ* établies pendant les irradiations, et d'autre part les cartographies *ex situ* acquises après les irradiations. Les évolutions de concentrations en monomères calculées par le modèle Rate Theory, ainsi que les résultats obtenus par MET, seront utilisés pour apporter des éléments d'interprétation sur la nature de chacune des bandes caractéristiques du spectre Raman d'UO₂.

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de la température d'irradiation sur les modifications microstructurales d'UO₂ induites par les pertes d'énergie balistique. Pour ce faire, des irradiations avec des ions de basse énergie, dont la contribution balistique est prédominante, ont été réalisées soit sur des lames minces, soit sur des disques massifs.

Il est délicat de comparer l'ensemble des données entre elles, notamment à cause de la géométrie des échantillons dans le cas du MET (lames minces directement irradiées / lames minces prélevées par FIB dans les disques irradiés) ou de la méthode d'acquisition dans le cas du Raman (acquisition ponctuelle / cartographie de zone). Ainsi, dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sur les dommages induits par les pertes d'énergie balistique vont être présentés successivement en fonction de l'outil et du mode de caractérisation (MET / Raman, *in situ* ou *ex situ*). Ainsi, afin de simplifier la compréhension, les résultats ont été regroupés en quatre séries de données, illustrées sur la **Figure III-1** :

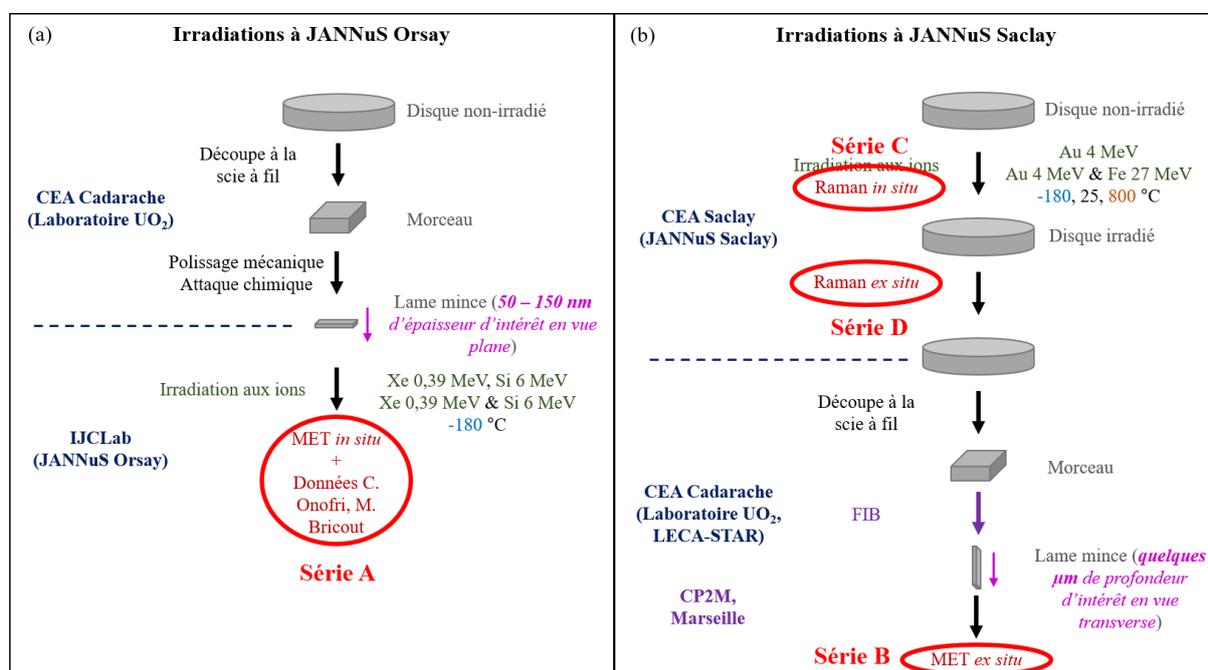


Figure III-1 : Répartition des données expérimentales utilisées dans ce travail de thèse en quatre séries, selon les outils et modes de caractérisations associés.

Ces séries de données sont les suivantes :

- Série A : ensemble des données acquises par MET *in situ* pendant les irradiations à JANNuS Orsay dans ce travail de thèse, ainsi que celles obtenues dans les études précédentes de C. Onofri et M. Bricout [73,74,100]. Pour rappel, ces dernières seront seulement utilisées avec le modèle RT dans la partie discussion, ou à des fins de comparaison ; de ce fait, elles ne seront pas présentées à nouveau dans ce manuscrit, seules les données expérimentales acquises au cours ce travail de thèse y figureront.
- Série B : ensemble des données acquises par MET *ex situ* après les irradiations à JANNuS Saclay dans ce travail de thèse.

- Série C : ensemble des données acquises par Raman *in situ* pendant les irradiations à JANNuS Saclay dans ce travail de thèse.
- Série D : ensemble des données acquises par Raman *ex situ* après les irradiations à JANNuS Saclay dans ce travail de thèse.

Dans la suite, ces appellations seront utilisées pour faire référence aux données associées. Les irradiations et caractérisations concernées par ce chapitre sont données dans le **Tableau III-1** (pour le détail des conditions d'irradiation, cf. Chapitre II, **Tableau II-1** et **Tableau II-2**) :

Tableau III-1 : Bilan des irradiations simple faisceau favorisant des pertes d'énergie balistique présentées dans ce chapitre.

Série	Pertes d'énergie balistique	Températures
A (MET <i>in situ</i>)	Xe 0,39 MeV	-180 °C (ce travail) -180, 25, 600 °C [74,100]
	Au 4 MeV	-180, 25, 600 °C [73]
B (MET <i>ex situ</i>)	Au 4 MeV	-180, 25, 800 °C (ce travail)
C (Raman <i>in situ</i>)		-180, 25 °C (ce travail)
D (Raman <i>ex situ</i>)		25, 800 °C (ce travail)

2. Etude par Microscopie Electronique en Transmission

L'effet de la température d'irradiation sur l'évolution des défauts étendus sous irradiation a été étudié par MET dans deux conditions différentes : l'irradiation de lames minces, suivies par MET *in situ* (Série A), et l'irradiation de disques, observés par MET *ex situ* après prélèvement par FIB (Série B). Les résultats associés à chacune de ces conditions vont être présentés dans les sous-parties qui suivent. Ensuite, ces résultats seront discutés en lien avec ceux du modèle RT, pour apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu pendant l'irradiation aux différentes températures.

À noter que pour pouvoir comparer entre elles certaines données expérimentales (Série A) obtenues avec :

- Des épaisseurs d'échantillons différentes : les cinétiques seront représentées en fonction des dpa moyens sur l'épaisseur de l'échantillon plutôt qu'en fonction de la fluence (cf. Chapitre II, **Figure II-6(a)**) ;
- Des vecteurs de diffraction différents : toutes les valeurs de densité seront exprimées en densités « réelles », pour lesquelles le facteur de correction a été appliqué (cf. Chapitre II, **Tableau II-4**).

2.1. Etude *in situ* de l'endommagement balistique à -180 et 25 °C (Série A)

L'irradiation de lames minces et leur observation simultanée par MET *in situ* permet de suivre l'évolution de la microstructure d'UO₂ en temps réel, et donc d'établir des cinétiques d'évolution des défauts étendus en fonction de la fluence (ou du niveau de dpa correspondant). Les données expérimentales présentées dans cette première sous-partie sont issues de la Série A (cf. **Figure III-1**).

2.1.1. Évolution des boucles de dislocation à -180 °C

Pour étudier l'effet de la température d'irradiation sur les dommages induits par les pertes d'énergie balistique dans UO₂, il est nécessaire d'étudier dans un premier temps l'évolution de la microstructure lorsque l'effet de la température est « supprimé ». En effet, comme il a été discuté dans le Chapitre I, certains défauts, tels que les interstitiels d'uranium [42–44] ou amas d'interstitiels [56] seraient déjà mobiles à température ambiante, et pourraient ainsi avoir un effet sur l'évolution des défauts étendus pendant l'irradiation. C'est pourquoi une irradiation à -180 °C, où la mobilité des défauts est très faible, voire nulle, permet d'établir une étude fondamentale où l'effet des pertes d'énergie balistique est décorrélé de celui de la température d'irradiation.

Ainsi, une irradiation simple faisceau avec des ions Xe 0,39 MeV à -180 °C a été réalisée sur une lame mince d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Orsay et suivie par MET *in situ*. L'évolution de la microstructure d'UO₂ avec l'augmentation de la fluence (ou le niveau de dpa correspondant) est montrée sur la **Figure III-2** :

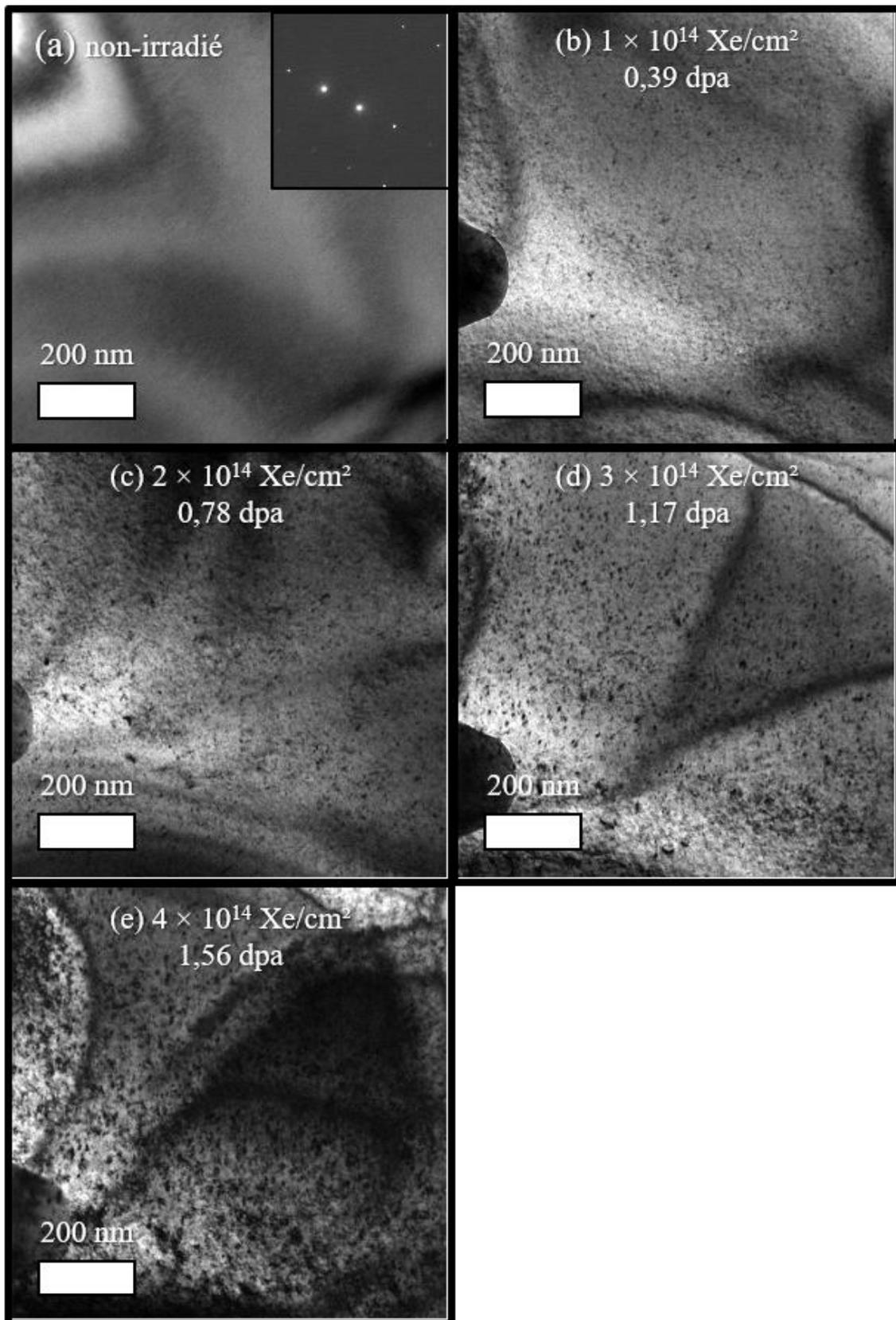


Figure III-2 : Images MET en champ clair d'UO₂ (a) non irradié et irradié à -180 °C avec des ions Xe 0,39 MeV à (b) 1×10^{14} , (c) 2×10^{14} , (d) 3×10^{14} et (e) $4 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$. L'encadré montre le cliché de diffraction ($g = 220$).

Avant l'irradiation, l'échantillon ne présente pas de défauts étendus à l'échelle du MET (**Figure III-2(a)**). Le suivi vidéo montre l'apparition de boucles de dislocation dès le début de l'irradiation, qui apparaissent majoritairement sous la forme de petits points noirs d'une taille de quelques nanomètres. Avec l'augmentation de la fluence, le nombre de boucles augmente (**Figure III-2(b-e)**). En fin d'irradiation (**Figure III-2(e)**), les boucles grossissent et prennent une forme plus caractéristique des boucles de dislocation (cf. Chapitre II, **Figure II-10**). Aucune ligne de dislocation n'est encore observée pour la dernière fluence d'irradiation.

A partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées. La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées en fonction des dpa moyens sur l'épaisseur de l'échantillon sur la **Figure III-3** :

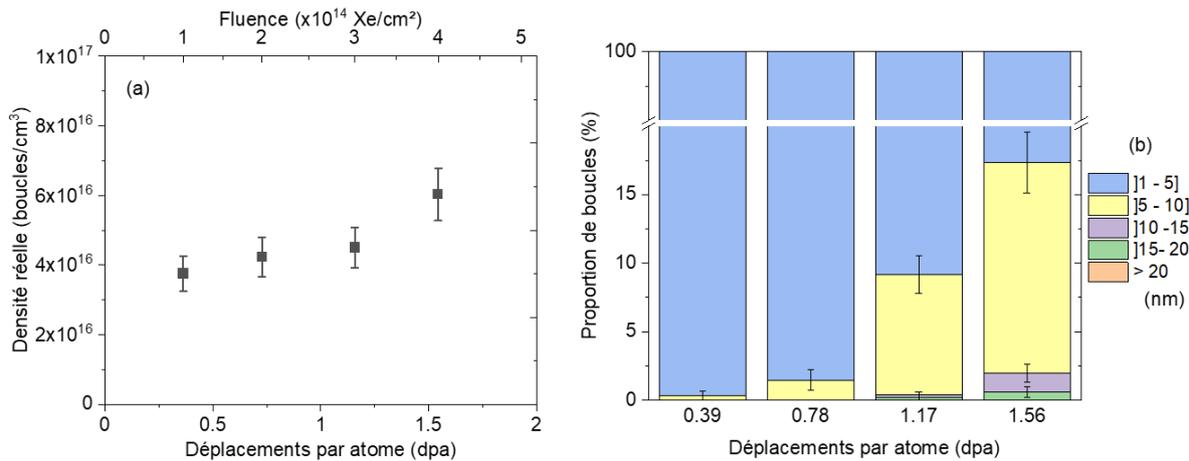


Figure III-3 : Évolution de la (a) densité réelle et (b) la distribution des diamètres des boucles de dislocation en fonction des dpa induits par l'irradiation avec des ions Xe 0,39 MeV à -180 °C ($g = 220$).

La densité de boucles augmente progressivement avec le niveau de dpa, elle passe de $(3,8 \pm 0,5) \times 10^{16}$ boucles/cm³ pour 0,39 dpa à $(6,0 \pm 0,7) \times 10^{16}$ boucles/cm³ pour 1,56 dpa. En ce qui concerne la distribution des diamètres des boucles, à 0,39 et 0,78 dpa la plupart des boucles ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm. À 1,17 dpa, des boucles plus grandes avec un diamètre compris entre 5 à 10 nm sont formées, représentant $8,8 \pm 1,3$ % du total des boucles. À 1,56 dpa, cette proportion représente maintenant $15,4 \pm 2,2$ % du total des boucles. Une petite proportion de boucles plus grandes avec un diamètre compris entre 10 et 20 nm est observée à 1,17 ($< 0,5$ %) et 1,56 dpa (< 2 %). Étant donné la présence des boucles plus grandes, le diamètre moyen des boucles augmente légèrement en fin d'irradiation (de $2,0 \pm 0,7$ à $3,5 \pm 0,8$ nm, cf. **Figure III-4(b)**).

Ainsi, les pertes d'énergie balistique à -180 °C provoquent la formation de boucles de dislocation de nature interstitielle [68], dont la densité augmente avec le niveau d'endommagement ainsi que le diamètre moyen en fin d'irradiation. La transformation des boucles en lignes n'a pas encore eu lieu à 1,56 dpa. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans les mêmes conditions d'ions et de température par C. Onofri *et al.* [74], qui observent une cinétique d'évolution des boucles de dislocation similaire et une transformation en lignes qui se produit entre 2,2 et 2,9 dpa.

2.1.2. Effet de la température sur les boucles de dislocation : comparaison avec 25 °C

A présent que l'effet des pertes d'énergie balistique sur les boucles de dislocation a été établi indépendamment de celui de la température d'irradiation, il est possible d'étudier l'effet de cette dernière en comparant les résultats obtenus dans ce travail à -180 °C avec ceux obtenus à 25 °C (Bricout *et al.* [100]).

Les valeurs de densité et de diamètre moyen des boucles de dislocation obtenues dans ce travail sont comparées avec celles de l'étude précédente à 25 °C, en fonction des dpa, sur la **Figure III-4** :

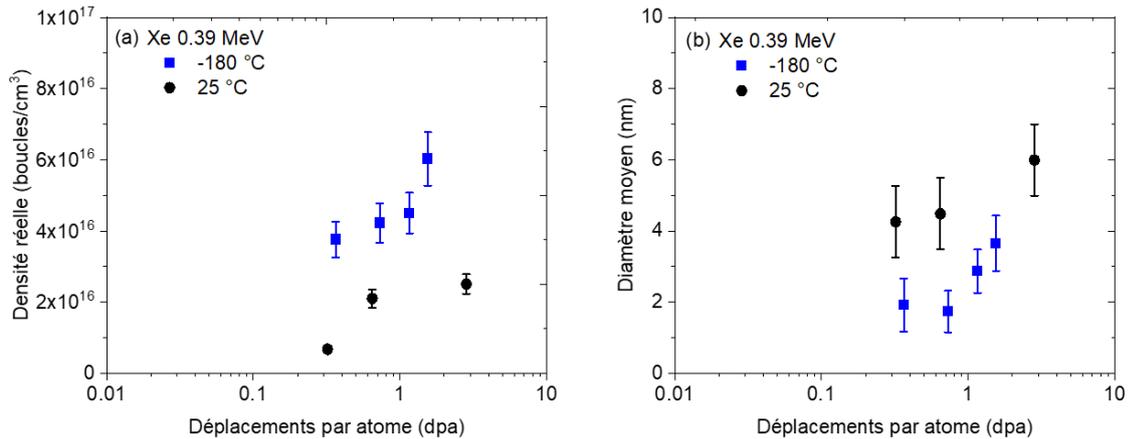


Figure III-4 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) le diamètre moyen des boucles de dislocation en fonction des dpa induits par l'irradiation avec des ions Xe 0,39 MeV à -180 °C (ce travail) et 25 °C [72] ($g = 220$).

En ce qui concerne l'évolution globale de la densité et du diamètre moyen des boucles de dislocation, la densité est plus élevée et le diamètre moyen est légèrement plus petit à -180 °C par rapport à 25 °C.

Il est possible que ces différences selon la température d'irradiation s'expliquent par la mobilité des interstitiels d'uranium [41–44] ou d'amas d'interstitiels [56]. À -180 °C, étant donné leur faible mobilité, ils ne peuvent se recombiner ou s'agréger qu'avec les défauts les plus proches. Il est possible que peu d'entre eux s'annihilent, laissant plus d'interstitiels disponibles pour former des boucles, expliquant que ces dernières soient plus nombreuses, avec une croissance possiblement limitée à cause de la faible mobilité des interstitiels. Il est probable que le grossissement des boucles observé en fin d'irradiation se produise principalement par coalescence à cette température, étant donné la faible mobilité des défauts ponctuels et la forte densité de boucles en fin d'irradiation. À l'inverse, à 25 °C, la mobilité des interstitiels ou amas d'interstitiels peut leur permettre de se recombiner ou d'être absorbés par des boucles plus facilement / sur de plus grandes distances. Ainsi, il est possible que plus d'entre eux s'annihilent, laissant moins d'interstitiels disponibles pour former des boucles, expliquant que ces dernières soient moins nombreuses, mais plus grandes ; grâce à une croissance par absorption d'interstitiels favorisée.

Cependant, il est difficile de savoir avec précision quels sont les mécanismes mis en jeu selon la température d'irradiation en se basant uniquement sur ces descriptions expérimentales. C'est pourquoi le modèle RT a été utilisé, et ces résultats seront discutés en regard des présentes hypothèses expérimentales, à la fin de cette partie.

2.2. Etude *ex situ* de l'endommagement balistique à -180, 25 et 800 °C (Série B)

Une contrainte lors de l'irradiation directe de lames minces est la proximité des surfaces libres. Ces dernières peuvent agir comme un puit d'annihilation de défauts, dont l'effet est plus ou moins important selon la température d'irradiation [73], et ainsi entraîner des changements non-négligeables dans l'évolution de la microstructure. C'est pourquoi il est également intéressant d'étudier des lames minces en coupe transverse prélevées par FIB. Bien qu'on ne puisse pas obtenir une cinétique *in situ*, elles permettent toutefois d'étudier l'évolution de la microstructure sur toute la profondeur de la zone implantée et de s'affranchir des effets de surface. Les données expérimentales présentées dans cette seconde sous-partie sont issues de la Série B (**Figure III-1**).

2.2.1. Évolution globale des boucles de dislocation à 25 °C

Des irradiations avec des ions Au 4 MeV à 25 °C ont été réalisées sur plusieurs disques d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Saclay dans des conditions identiques, en faisant seulement varier la fluence finale pour chaque échantillon afin d'établir une cinétique *ex situ* en fonction du niveau d'endommagement.

L'objectif de ces irradiations était aussi de pouvoir réaliser des acquisitions par spectroscopie Raman dans les mêmes disques où sont prélevés les lames minces par FIB, afin de comparer les résultats des deux techniques dans les mêmes échantillons. Ceci sera présenté dans la troisième partie de ce chapitre, consacrée aux résultats de spectroscopie Raman. C'est pour cette raison que ces irradiations n'ont pas été réalisées à -180 °C mais à 25 °C, car c'est à cette dernière température que sont réalisées les acquisitions par Raman *ex situ*.

Ainsi, des lames minces prélevées par FIB dans ces disques, puis reprises avec le PIPS II, ont été observées par MET *ex situ*. Les microstructures obtenues, pour chaque fluence finale, sont montrées sur la **Figure III-5** :

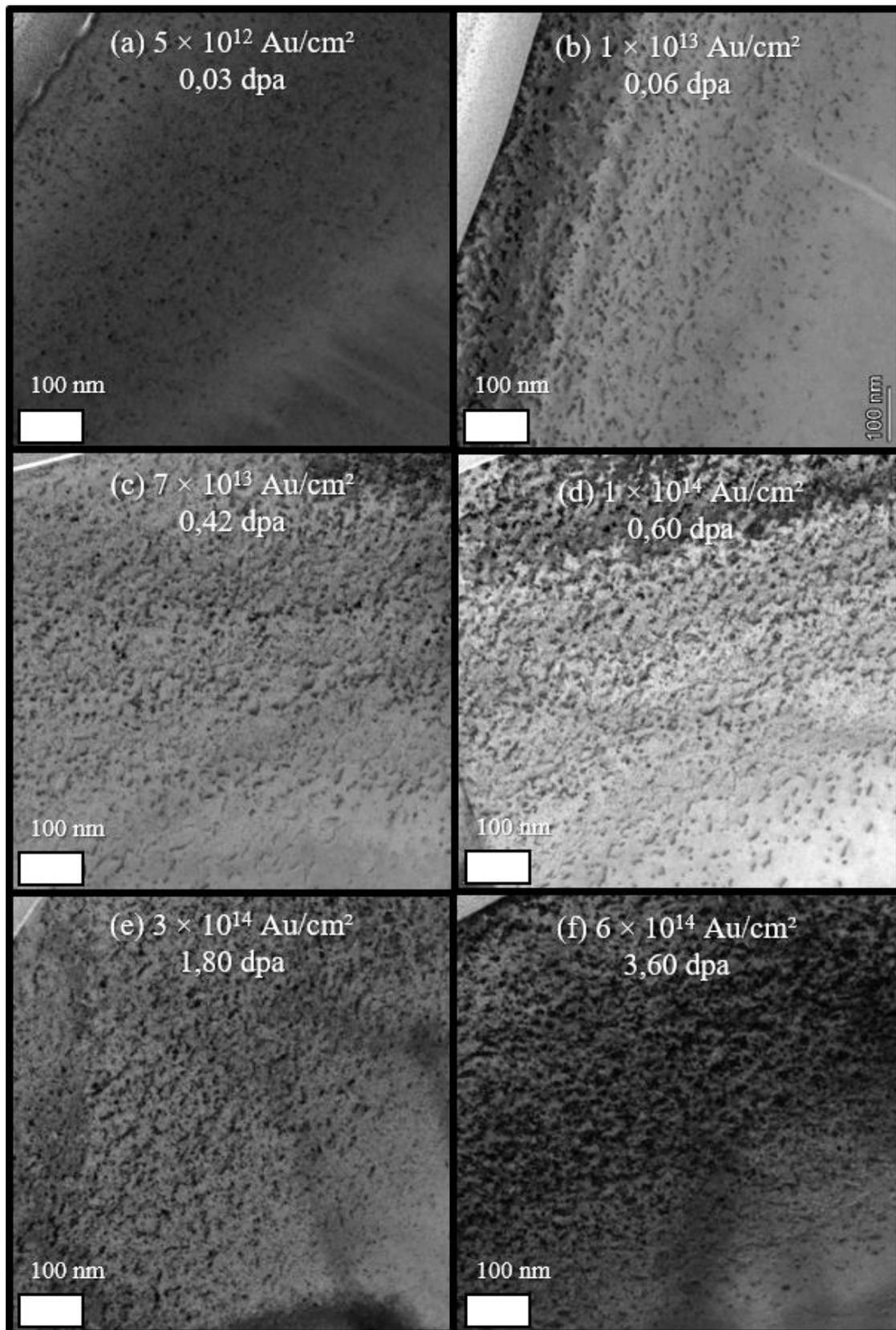


Figure III-5 : Images MET en champ clair d'UO₂ irradié à 25 °C avec des ions Au 4 MeV à (a) 5×10^{12} , (b) 1×10^{13} , (c) 7×10^{13} , (d) 1×10^{14} , (e) 3×10^{14} et (f) 6×10^{14} Au/cm² ($g = 111$). La surface d'irradiation est située dans le coin en haut à gauche sur toutes les micrographies. Les valeurs de dpa moyens sont calculées sur l'ensemble de la profondeur d'irradiation.

Les micrographies montrent la présence de boucles de dislocation dès 5×10^{12} Au/cm². Leur nombre augmente avec la fluence jusqu'à 6×10^{14} Au/cm², où leur taille apparaît plus grande. En bon accord avec les calculs d'Iradina, la zone d'irradiation s'étend jusqu'à environ 750 nm (cf. Chapitre II, [Figure II-5](#)).

À partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées sur l'ensemble de la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV. Un comptage a été réalisé dans la zone non-irradiée des lames minces pour estimer la densité de boucles résiduelles générées par la préparation FIB, et cette dernière (de l'ordre de 10^{15} boucles/cm³) est négligeable par rapport à la densité de boucles créées par l'irradiation. La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées en fonction de la fluence sur la [Figure III-6](#) :

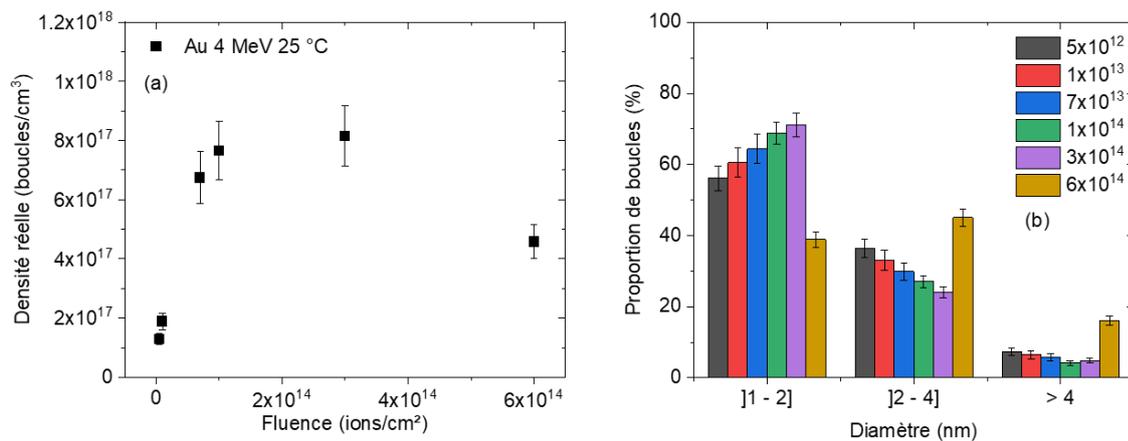


Figure III-6 : Évolution de (a) la densité réelle en fonction de la fluence et (b) la distribution des diamètres des boucles de dislocation pour chaque fluence, sur l'ensemble de la profondeur de la zone irradiée (0 – 750 nm) après irradiation avec des ions Au 4 MeV à 25 °C ($g = 111$).

La densité de boucles augmente d'abord avec la fluence, elle passe de $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{17}$ boucles/cm³ pour 5×10^{12} Au/cm² à $(6,7 \pm 0,9) \times 10^{17}$ boucles/cm³ pour 7×10^{13} Au/cm². Ensuite, elle semble se stabiliser autour d'une valeur maximale à $(8,1 \pm 1,0) \times 10^{17}$ boucles/cm³ pour 3×10^{14} Au/cm². Enfin, la densité diminue et atteint $(4,6 \pm 0,6) \times 10^{17}$ boucles/cm³ pour 6×10^{14} Au/cm². En ce qui concerne la distribution des tailles de boucles, entre 5×10^{12} et 3×10^{14} Au/cm², les proportions restent plutôt constantes. Cependant, une légère augmentation de la proportion des plus petites boucles avec la fluence est observée. Pour ces mêmes fluences, la majorité des boucles ont un diamètre compris entre 1 et 2 nm (entre 55 et 70 % d'entre elles selon la fluence), tandis que les autres boucles ont un diamètre compris entre 2 et 4 nm (entre 20 et 40 %). La présence d'une faible proportion (< 10 %) de boucles plus grandes (entre 4 et 6 nm) est constatée. À la fluence de 6×10^{14} Au/cm², un grossissement significatif des boucles est observé, où la proportion des plus petites boucles a diminué ($38,9 \pm 2,2$ %) et où la majorité des boucles ont un diamètre compris entre 2 et 4 nm ($45,1 \pm 2,4$ %). Des boucles avec un diamètre supérieur à 4 nm sont observées, dont les plus grandes d'entre elles atteignent jusqu'à 10 nm de diamètre.

De plus, des lignes de dislocation très enchevêtrées ont été observées, proche de l'extrême surface, dans l'échantillon irradié à 6×10^{14} Au/cm², et sont montrées sur la [Figure III-7](#) :

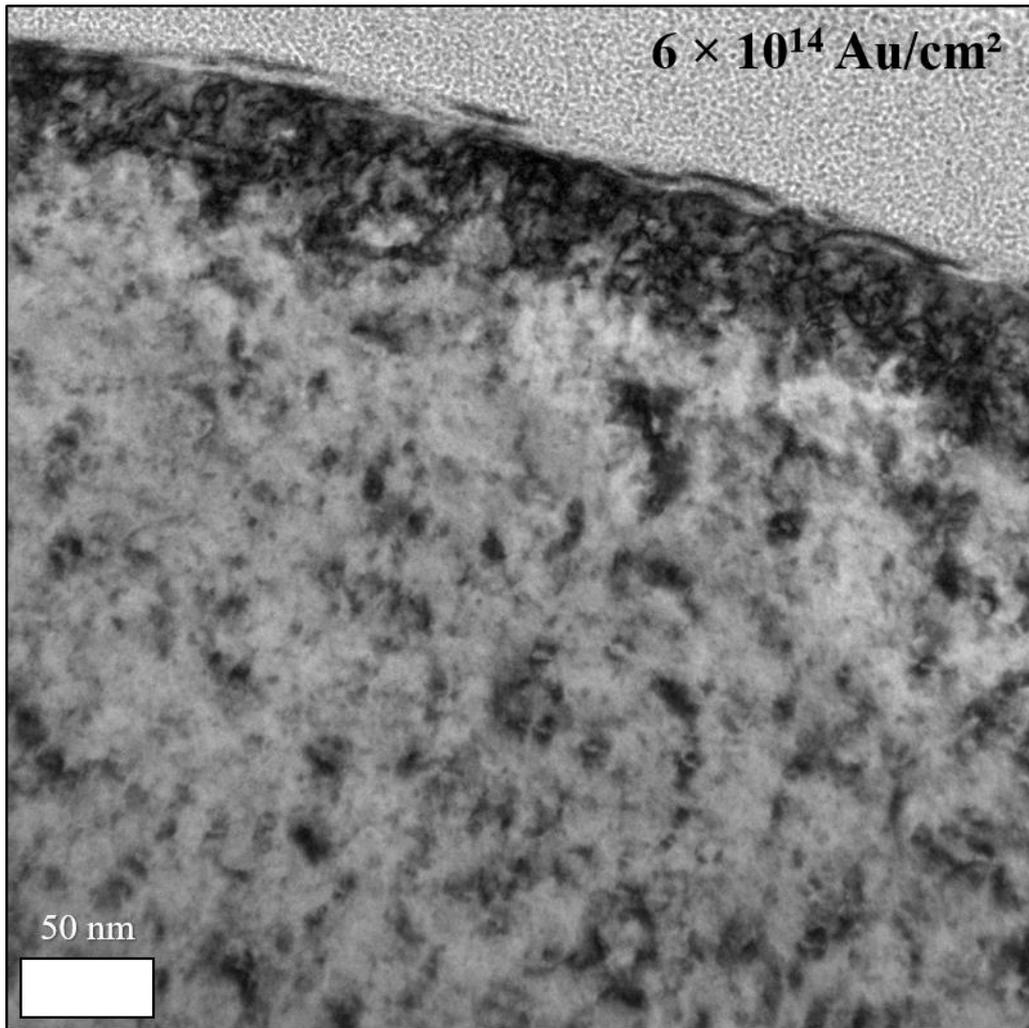


Figure III-7 : Présence de lignes de dislocation proches de la surface d’irradiation dans UO_2 après irradiation avec des ions Au 4 MeV à 25 °C à une fluence de $6 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ ($g = 111$).

Il est intéressant de relever que les lignes de dislocation ne sont observées que dans les 50 premiers nanomètres depuis la surface d’irradiation à cette dernière fluence. Il est possible que la formation de ces lignes soit liée à des effets de surface, ou à la contribution électronique des ions Au 4 MeV, qui est non-négligeable à cette profondeur (cf. **Figure III-8**).

Cependant, la diminution de densité moyenne observée entre 3×10^{14} et $6 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ n’est pas due à la transformation des boucles en lignes, étant donné que les valeurs sont moyennées sur l’ensemble de la profondeur irradiée, alors que les lignes ne sont observées que dans les 50 premiers nanomètres. Il apparaît qu’elle est plutôt liée au grossissement des boucles, qui sont bien plus grandes à $6 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$. La fluence pour observer la transformation des boucles en lignes dans l’ensemble de la zone irradiée n’a vraisemblablement pas encore été atteinte.

2.2.2. Répartition des boucles en fonction de la profondeur d’irradiation à 25 °C

Il est intéressant d’étudier si le profil non constant des pertes d’énergie balistique des ions Au 4 MeV a une influence sur la répartition en profondeur des boucles (densité ou diamètre moyen). Pour cela, la zone irradiée des ions Au 4 MeV (jusqu’à 750 nm de profondeur) a été divisée entre trois régions distinctes, représentées sur la **Figure III-8** :

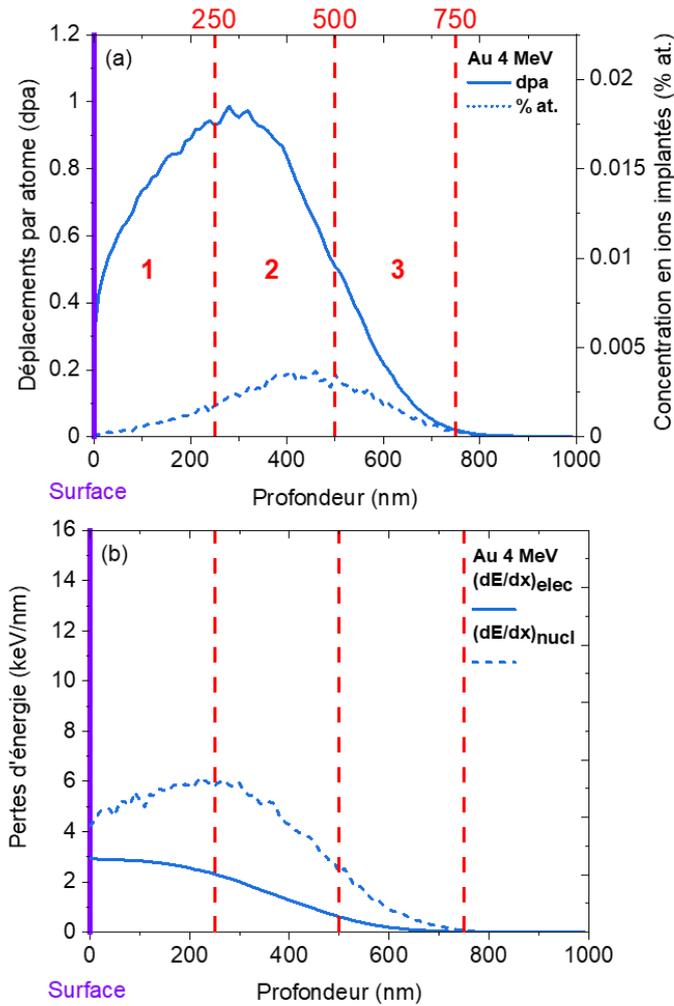


Figure III-8 : Répartition des régions de profondeur 1, 2 et 3 en fonction de la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV, obtenue avec Iradina.

Ces trois régions sont les suivantes :

- Région 1 : région 0 – 250 nm, dans laquelle il y a beaucoup de dpa, peu d'implantation ainsi que le maximum de pertes d'énergie électronique des ions Au 4 MeV. C'est aussi une région dans laquelle il peut y avoir des effets de surface.
- Région 2 : région 250 – 500 nm, dans laquelle il y a le maximum de dpa et d'implantation, ainsi qu'un peu de pertes d'énergie électronique des ions Au 4 MeV.
- Région 3 : région 500 – 750 nm, dans laquelle il y a peu de dpa, peu d'implantation et peu de pertes d'énergie électronique des ions Au 4 MeV.

Ainsi, la densité et le diamètre moyen des boucles de dislocation comptées et mesurées dans chacune de ces régions sont représentés en fonction de la profondeur d'irradiation sur la **Figure III-9** :

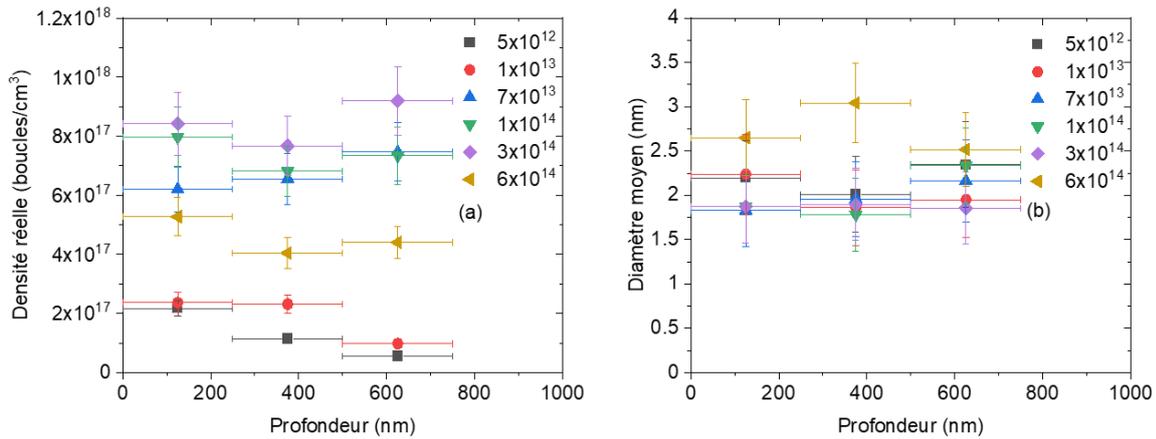


Figure III-9 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation pour chaque fluence en fonction de la profondeur de la zone irradiée, mesurées sur les régions 1 (0 – 250 nm), 2 (250 – 500 nm) et 3 (500 – 750 nm), après irradiation avec des ions Au 4 MeV à 25 °C ($g = 111$). Les barres horizontales correspondent à la délimitation de chaque région.

Tout d’abord, pour les densités de boucles, dans les trois régions la densité augmente avec la fluence avant de diminuer entre 3×10^{14} et 6×10^{14} Au/cm². Ensuite, concernant la répartition des densités en fonction de la profondeur, pour chacune des hautes fluences (de 7×10^{13} à 6×10^{14} Au/cm²) il semble que peu de dispersions soient observées entre les valeurs de densité des trois régions (compte-tenu des incertitudes). Pour 1×10^{13} Au/cm², il apparaît que la densité diminue dans la région 3 par rapport aux deux autres régions. Pour 5×10^{12} Au/cm², il apparaît que la densité diminue entre les régions 1 et 2 puis de nouveau entre les régions 2 et 3.

Pour les diamètres moyens, compte-tenu des incertitudes, à une fluence donnée, aucune différence significative de taille n’est observée selon la profondeur. Les tendances indiquent des dispersions légères de taille entre les différentes fluences dans les régions 1 et 3. Dans la région 2, les diamètres moyens mesurés sont très proches entre eux entre 5×10^{12} et 3×10^{14} Au/cm². La différence de taille entre 6×10^{14} Au/cm² et les autres fluences (dû à la présence des boucles plus grandes) est plus significative dans la région 2 par rapport aux régions 1 et 3.

Ainsi, à 25 °C, la taille des boucles de dislocation ne semble pas varier avec la profondeur, tandis que la densité semble diminuer légèrement, mais seulement pour les plus petites fluences.

2.2.3. Évolution globale des boucles de dislocation à -180, 25 et 800 °C

Pour étudier l’effet de la température d’irradiation sur l’évolution des boucles de dislocation, des irradiations avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à -180, 25 et 800 °C ont été réalisées sur différents disques d’UO₂ sur la plateforme JANNuS Saclay. Des lames minces prélevées par FIB, non-reprises avec le PIPS II, ont été observées par MET *ex situ*. Les microstructures obtenues, pour chaque température d’irradiation, sont montrées sur la **Figure III-10** :

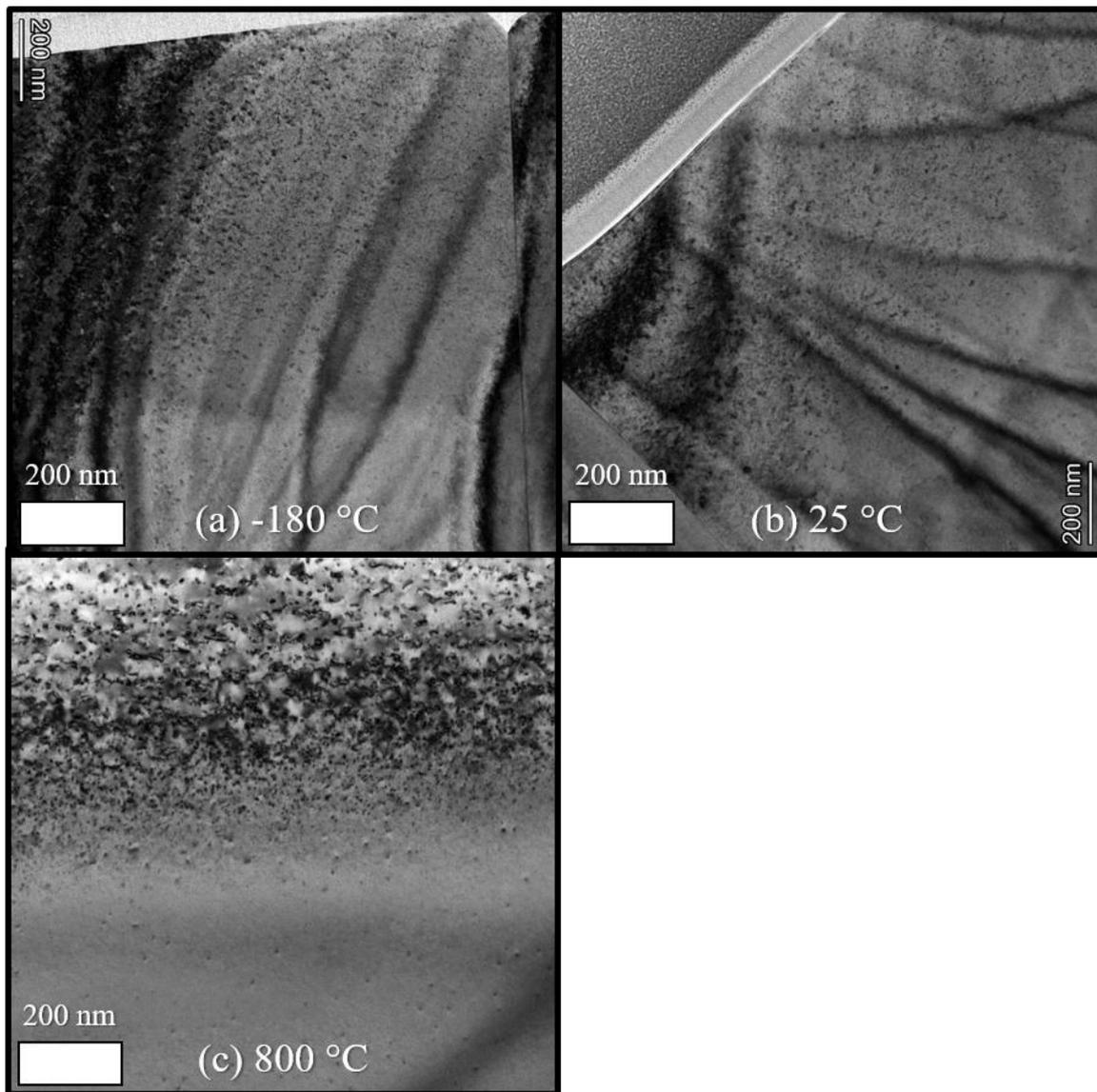


Figure III-10 : Images MET en champ clair d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à (a) -180, (b) 25 et (c) 800 °C ($g = 111$). La surface d'irradiation est située en haut sur toutes les micrographies.

Les images montrent une microstructure qui semble similaire à -180 et 25 °C, où de nombreuses petites boucles de dislocation sont présentes. Cependant, à 800 °C, les boucles apparaissent qualitativement moins nombreuses et plus grandes. Il semble que leur taille varie avec la profondeur. Aucune ligne de dislocation n'est observée pour cette fluence, à toutes les températures. Une faible quantité de boucles de dislocation sont visibles dans la partie de l'échantillon non-irradiée par les ions Au aux trois températures, ces dernières correspondent aux défauts générés par la préparation FIB.

À partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées sur l'ensemble de la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV. Un comptage a été réalisé dans la zone non-irradiée des lames minces pour estimer la densité de boucles générées par la préparation FIB, et cette dernière (également de l'ordre de 10^{15} boucles/cm³) reste négligeable par rapport à la densité de boucles créées par l'irradiation. La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées en fonction de la température d'irradiation sur la **Figure III-11** :

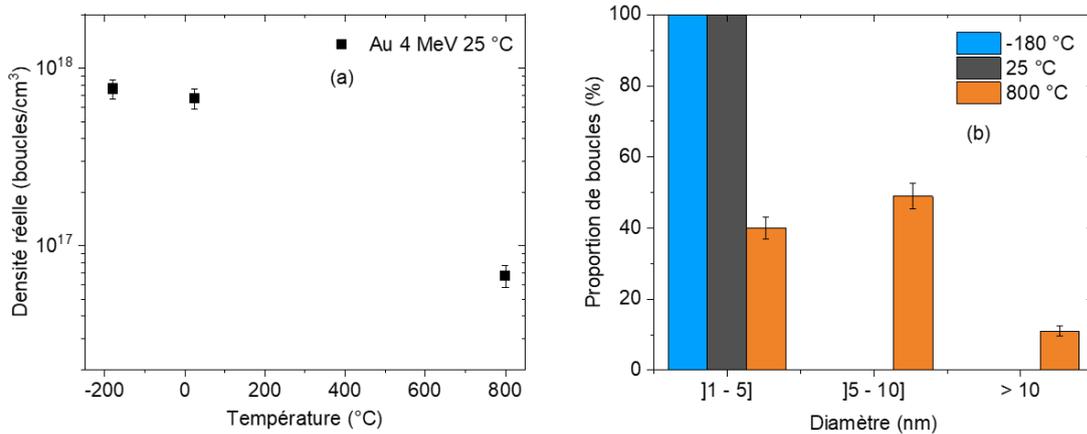


Figure III-11 : Évolution de (a) la densité réelle en fonction de la température d'irradiation et (b) la distribution des diamètres de boucles de dislocation pour chaque température, sur l'ensemble de la profondeur de la zone irradiée (0 – 750 nm) après irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² ($g = 111$).

Les valeurs de densité de boucles obtenues à -180 et 25 °C sont très proches. Elles sont de $(7,6 \pm 0,9) \times 10^{17}$ et $(6,7 \pm 0,9) \times 10^{17}$ boucles/cm³, respectivement. À l'inverse, à 800 °C, la densité de boucles est environ 10 fois inférieure, elle est de $(6,7 \pm 1,0) \times 10^{16}$ boucles/cm³. Concernant la distribution des tailles, elles sont aussi similaires à -180 et 25 °C. L'ensemble des boucles observées dans ces échantillons ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm. Cependant, à 800 °C, les boucles sont plus bien plus grandes. Seulement $40,0 \pm 3,1$ % d'entre elles ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm, tandis que $49,0 \pm 3,5$ % ont un diamètre compris entre 5 et 10 nm. Les boucles restantes ($11,0 \pm 1,4$ %) ont un diamètre supérieur à 10 nm, dont les plus grandes d'entre elles atteignent jusqu'à 30 nm de diamètre.

Ainsi, pour cette fluence, la température d'irradiation a un effet important sur la microstructure puisqu'à 800 °C elle est très différente de celles observées aux basses températures. Il est possible que la mobilité plus importante des défauts à 800 °C favorise d'une part l'annihilation des défauts entre eux, expliquant pourquoi il y a moins de boucles, et d'autre part la croissance des boucles par absorption d'interstitiels. Comme mentionné précédemment dans la première sous-partie, ces hypothèses expérimentales seront discutées en regard de l'utilisation du modèle RT. Cependant, à -180 °C, la microstructure est très similaire à celle obtenue à 25 °C. Il ne semble pas y avoir d'effet significatif de la température entre ces deux dernières irradiations. Ce résultat est différent de ce qui est observé dans les lames minces irradiées (*in situ*, série A).

2.2.4. Répartition des boucles en fonction de la profondeur d'irradiation à -180, 25 et 800 °C

À présent, pour étudier les répartitions des boucles avec la profondeur aux différentes températures, leur densité et diamètre moyen (après comptage et mesure dans les trois régions 1, 2 et 3, cf. **Figure III-8**) sont représentés en fonction de la profondeur d'irradiation sur la **Figure III-12** :

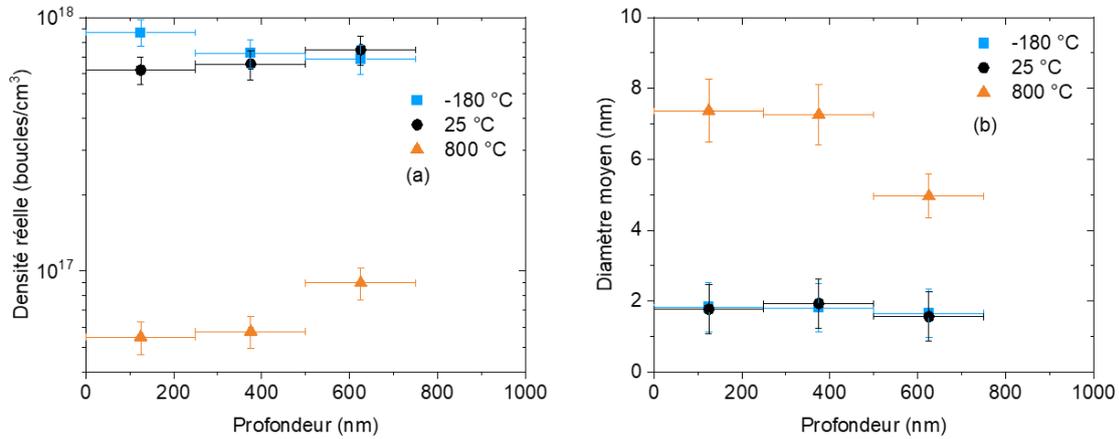


Figure III-12 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation pour chaque température d'irradiation en fonction de la profondeur de la zone irradiée, mesurées sur les régions 1 (0 – 250 nm), 2 (250 – 500 nm) et 3 (500 – 750 nm), après irradiation avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 800 °C ($g = 111$). Les barres horizontales correspondent à la délimitation de chaque région.

D'une part, quelques variations de la répartition des densités de boucles sont observées dans la profondeur. À -180 °C, la densité est légèrement plus élevée dans la région 1 par rapport aux deux autres régions. À 25 °C, la densité apparaît légèrement plus élevée dans la région 3. À 800 °C, la densité est significativement plus élevée dans la région 3 par rapport aux deux autres régions. En ce qui concerne les différentes températures, peu de dispersions sont constatées pour la répartition des densités dans les régions 2 et 3 entre -180 et 25 °C. En revanche, la région 1 présente une densité significativement plus élevée à -180 qu'à 25 °C. À 800 °C, la densité est environ 10 fois inférieure par rapport aux basses températures dans les trois régions.

D'autre part, concernant la répartition des diamètres moyens, il n'y a aucune variation de taille aux basses températures sur toute la profondeur. Cependant, à 800 °C, les boucles sont plus petites dans la région 3 par rapport aux deux autres régions (cf. **Figure III-10**). À cette température, le diamètre moyen est entre 3 et 4 fois supérieur par rapport aux basses températures, et ce dans les trois régions.

Ainsi, les variations de la répartition des boucles dans la profondeur selon la température d'irradiation peuvent peut-être s'expliquer par la migration des défauts. À 25 °C, il est possible que la migration des interstitiels d'uranium [41–44] ou amas d'interstitiels [56] favorise leur annihilation à la surface de l'échantillon, laissant moins d'interstitiels disponibles pour la nucléation de boucles, ce qui expliquerait cette différence de densité entre -180 et 25 °C dans la région 1. À 800 °C, l'interprétation est plus complexe. Moins d'interstitiels sont disponibles dans la région 3 (cf. **Figure III-8**), peut-être qu'avec la diffusion plus importante des défauts à cette température une grande partie d'entre eux se sont recombinaisonnés ou agrégés, laissant moins d'interstitiels disponibles pour la croissance de boucles. De nouveau, ces hypothèses seront discutées dans la suite en regard de l'utilisation du modèle RT.

2.2.5. Effet des paramètres d'irradiation sur les objets lacunaires

L'effet des différents paramètres d'irradiation (fluence, profondeur et température) sur les objets lacunaires sub-nanométriques (mis en évidence grâce au contraste de Fresnel en défocalisant la lentille objectif, cf. Chapitre II, sous-partie 2.1.2.) a été étudié. La **Figure III-13** montre la présence de ces objets dans un échantillon d' UO_2 irradié avec des ions Au 4 MeV :

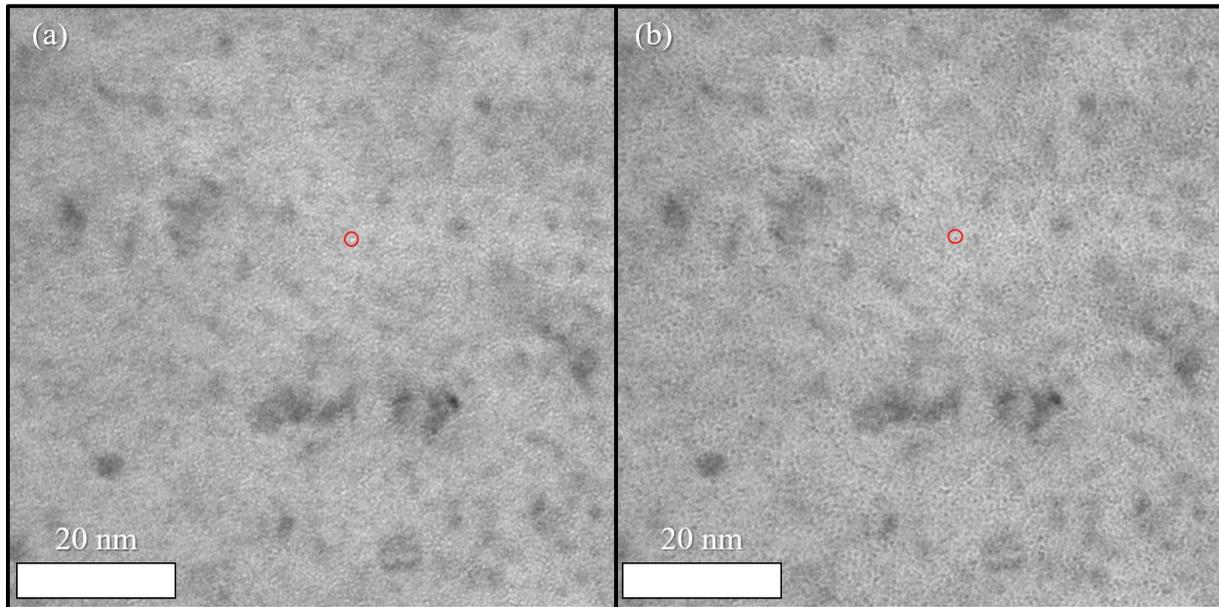


Figure III-13 : Présence d'objets lacunaires sub-nanométriques dans UO_2 irradié avec des ions Au 4 MeV à 6×10^{14} Au/cm², apparaissant sous la forme de (a) points blancs en condition de sous-focalisation et (b) points noirs en condition de sur-focalisation. L'un de ces objets est entouré en rouge. La valeur de défocalisation est de ± 200 nm.

Comme expliqué dans les chapitres précédents, les objets lacunaires apparaissent sous la forme de points noirs entourés d'une frange blanche en sur-focalisation, et de points blancs entourés d'une frange noire en sous-focalisation. Lorsqu'ils sont très petits, comme ici, ils apparaissent directement sous la forme de points noirs ou blancs, respectivement. Tous les objets observés dans cette étude, pour toutes les conditions d'irradiation, avaient une taille apparente d'environ 0,5 nm. Aucun objet plus grand n'a été constaté. Cependant, un biais de mesure existe, en lien avec la valeur de focalisation utilisée pour observer les objets lacunaires. Il n'est actuellement pas possible de conclure sur la taille réelle de ces objets.

Il faut noter aussi que la préparation FIB induit la création d'objets lacunaires sub-nanométriques dans l'échantillon. Ainsi, un comptage est également réalisé dans la partie non-irradiée de la lame (vers 1 μm de profondeur), afin d'estimer la densité d'objets lacunaires dus à cette préparation. Contrairement aux boucles de dislocation, cette densité de défauts FIB n'est pas négligeable dans le cas des objets lacunaires. Ce comptage est donc fait pour chaque échantillon, et une valeur moyenne est établie entre tous les échantillons. À noter que cette valeur moyenne est légèrement plus basse dans les échantillons qui ont été repris par PIPS (cf. **Figure III-14(b)**).

Les évolutions de la densité d'objets lacunaires sub-nanométriques en fonction des différents paramètres d'irradiation sont représentées sur la **Figure III-14** :

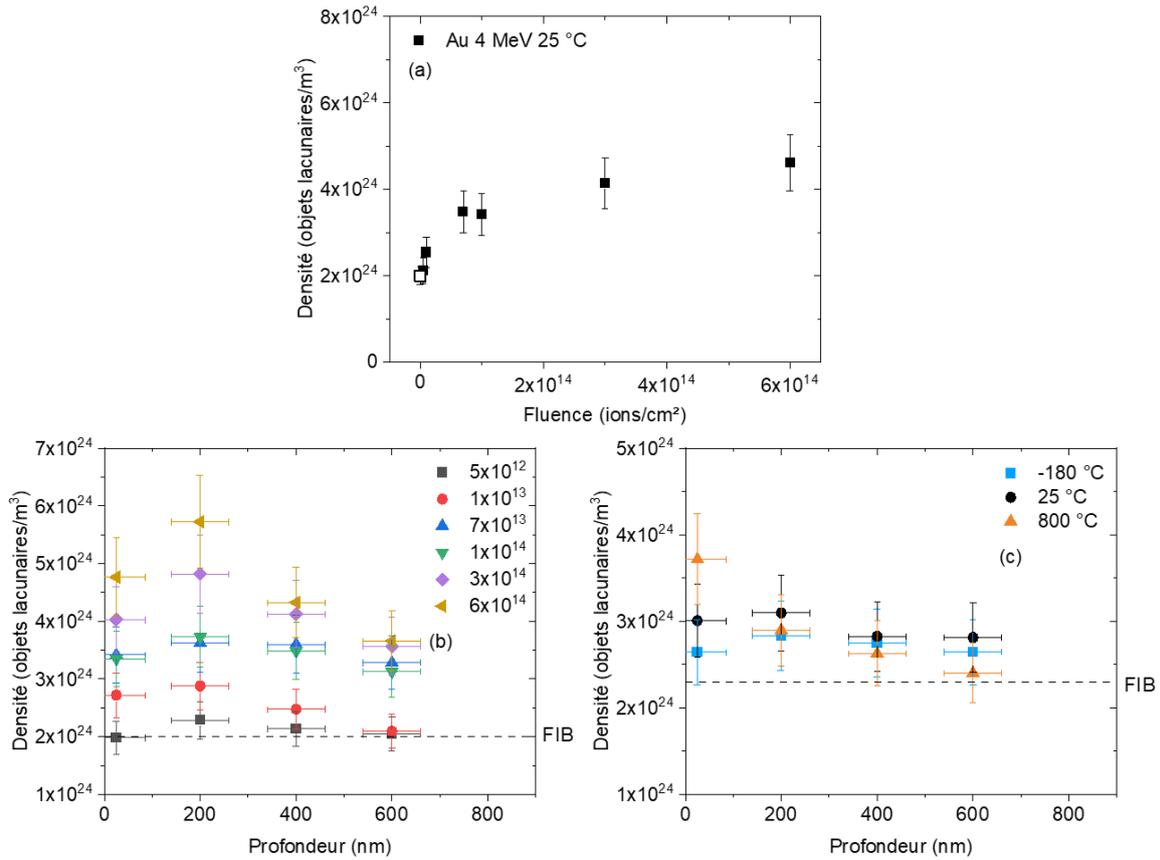


Figure III-14 : Évolution, après irradiation avec des ions Au 4 MeV, (a) de la densité moyenne d'objets lacunaires sub-nanométriques sur l'ensemble de la profondeur d'irradiation à $25\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la fluence, et de la densité d'objets lacunaires sub-nanométriques en fonction de la profondeur (b) à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour chaque fluence et (c) à la fluence de 7×10^{13} Au/cm^2 pour chaque température. Le symbole vide sur (a), et les lignes pointillées sur (b–c), correspondent à la valeur moyenne de densité d'objets lacunaires sub-nanométriques dus à la préparation FIB. Les barres horizontales sur (b–c) correspondent à la délimitation de chaque zone où les objets lacunaires ont été comptés.

La densité moyenne d'objets lacunaires sub-nanométriques sur l'ensemble de la profondeur d'irradiation augmente avec la fluence à $25\text{ }^\circ\text{C}$; elle passe de $(2,1 \pm 0,3) \times 10^{24}$ objets lacunaires/ m^3 pour 5×10^{12} Au/cm^2 , à $(4,6 \pm 0,7) \times 10^{24}$ objets lacunaires/ m^3 pour 6×10^{14} Au/cm^2 . D'après les travaux précédents d'Onofri *et al.* [84], la densité d'objets lacunaires augmente avec la fluence jusqu'à se stabiliser. Ici, il apparaît qu'elle tend à se stabiliser à partir de 3×10^{14} Au/cm^2 , mais il est possible qu'elle se stabilise avant (absence de points entre 1 et 3×10^{14} Au/cm^2).

Concernant les valeurs de densité aux différentes fluences à $25\text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la profondeur : pour la plus basse fluence (5×10^{12} Au/cm^2), les valeurs de densité sont proches de la densité d'objets lacunaires induits par le FIB (2×10^{24} objets lacunaires/ m^3). Avec l'augmentation de la fluence, les valeurs de densité augmentent et suivent les mêmes tendances : les valeurs augmentent entre la surface et 200 nm de profondeur, puis diminuent. Les valeurs maximales sont atteintes dans la zone à 200 nm de la surface d'irradiation, probablement en raison du plus grand nombre de dpa dans cette zone (cf. **Figure III-8**). À partir de 400 nm de profondeur et au-delà de 7×10^{13} Au/cm^2 , les valeurs sont très proches dans chaque région.

En ce qui concerne les valeurs de densité aux différentes températures (pour la fluence de 7×10^{13} Au/cm²) en fonction de la profondeur, compte-tenu des incertitudes, peu de dispersions sont observées entre les trois températures et avec la profondeur (toujours la légère augmentation à 200 nm de profondeur à 25 et -180 °C). Seule la valeur de densité près de la surface d'irradiation apparaît plus élevée à 800 °C qu'aux autres profondeurs (et qu'aux deux autres températures, particulièrement comparé à -180 °C). Ceci est possiblement dû au fait que plus de lacunes sont disponibles dans cette zone, car il peut y avoir plus d'annihilations d'interstitiels en surface de l'échantillon en raison de leur diffusion plus importante à cette température. Le fait que la densité et la taille des objets lacunaires sub-nanométriques n'évoluent pas entre les différentes températures / profondeurs pourrait indiquer que les défauts ponctuels lacunaires sont très peu (voir pas) mobiles entre -180 et 800 °C dans nos conditions d'irradiations. Ainsi, il semble que l'évolution des objets lacunaires sub-nanométriques dans UO₂ sous irradiation dans le régime balistique soit plutôt indépendante de la température d'irradiation entre -180 et 800 °C. L'évolution des objets lacunaires sub-nanométriques semble donc pilotée majoritairement par des effets balistiques, en bon accord avec les résultats d'Onofri *et al.* [84].

2.2.6. Choix de la zone de profondeur à étudier dans les disques irradiés

Les résultats précédents montrent que l'évolution des défauts étendus peut être affectée de manière plus ou moins importante par la fluence ou la température selon la profondeur d'irradiation (disques). De ce fait, ce qui semble pertinent n'est pas de considérer l'ensemble de la zone d'irradiation mais plutôt de choisir une région précise d'étude. Pour aider au choix de cette région, les densités présentées sur la **Figure III-9(a)** ont été représentées en fonction des dpa. Les dpa ont été calculés, pour chaque fluence correspondante, sur l'intervalle de profondeur délimitant chaque région (c'est-à-dire 0 – 250, 250 – 500 ou 500 – 750 nm selon la région considérée). La **Figure III-15** présente les cinétiques d'évolution des boucles de dislocation avec le niveau de dpa, selon la région de profondeur :

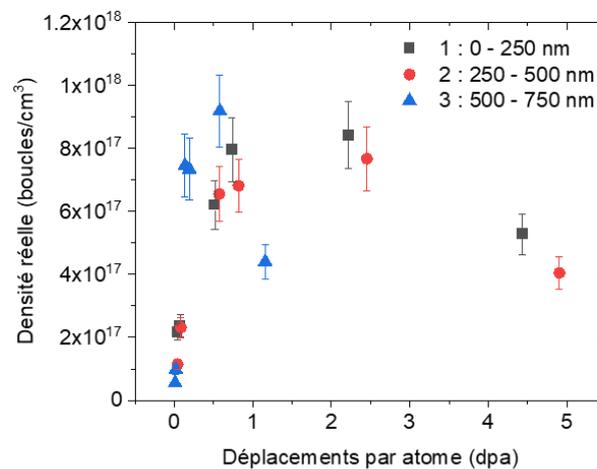


Figure III-15 : Cinétique d'évolution de la densité de boucles de dislocation en fonction des dpa pour chaque région de profondeur.

Les régions 1 et 2 évoluent de manière très similaire avec le niveau de dpa : la densité augmente rapidement jusqu'à environ 0,7 – 0,8 dpa, où elle se stabilise. Entre 2,5 et 4,4 dpa (environ), la densité diminue, correspondant au grossissement des boucles. Cependant, la région 3 évolue plus rapidement en dpa. En effet, la diminution de la densité de boucles se produit entre 0,6 et 1,2 dpa. L'évolution des boucles, avec les dpa, est donc significativement différente dans cette région par rapport aux deux autres. De ce fait, en tenant compte des variations de densité / diamètre des boucles très significatives à 800 °C

(Figure III-12) dans cette région, elle apparaît moins pertinente à étudier que les deux premières. Il est aussi intéressant de constater qu'à des niveaux de dpa similaires (avant le grossissement des boucles, vers 0,6 dpa pour la région 3) la densité est plus élevée dans cette zone que dans les deux autres.

Pour trancher entre les régions 1 et 2, il faut souligner que la région 2 est suffisamment éloignée de la surface pour s'affranchir d'éventuels effets, d'autant que cet effet semble significatif à 25 et 800 °C. En effet, la densité de boucles est plus faible à 25 °C qu'à -180 °C dans la région 1 (cf. Figure III-12(a)), et la densité d'objets lacunaires est plus élevée à 800 °C dans la zone proche surface (cf. Figure III-14(c)). De plus, les pertes d'énergie électronique des ions Au 4 MeV étant plus importantes dans la région 1 par rapport à la région 2, l'effet de couplage entre les deux contributions de ces ions peut être non négligeable.

Ainsi, par la suite, ce sont les résultats de densités et de diamètres de boucles obtenus dans la région 2 qui seront utilisés avec le modèle RT.

2.3. Comparaison entre les séries A et B

Il est intéressant de souligner la différence importante des valeurs de densité de boucles entre les lames minces directement irradiées et les lames minces prélevées par FIB dans les disques irradiés, illustrée pour des niveaux de dpa similaires sur la Figure III-16 :

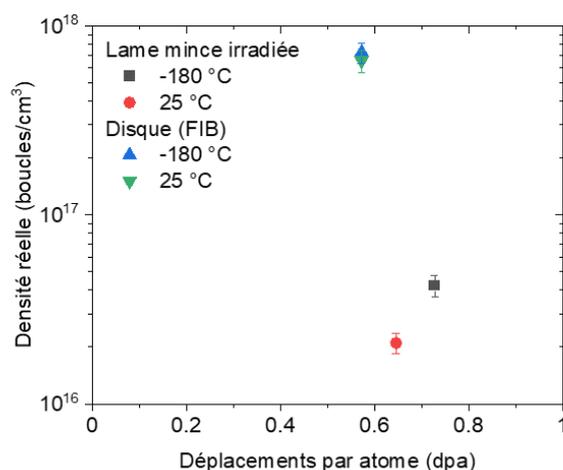


Figure III-16 : Ecart de densité de boucles entre les lames minces préparées par polissage tripode puis irradiées (Xe 0,39 MeV) et dans les lames minces prélevées par FIB dans les disques irradiés (Au 4 MeV) pour des niveaux de dpa similaires (calculés sur l'ensemble de l'épaisseur dans le cas des lames minces irradiées, et entre 250 et 500 nm dans le cas des disques).

D'abord, il est notable que dans le cas des lames minces irradiées (Xe 0,39 MeV), une différence est constatée entre les valeurs de densité aux deux températures, tandis que dans le cas des disques (Au 4 MeV, région 2) les valeurs sont très proches entre elles. L'effet de surface non négligeable à 25 °C dans les lames minces irradiées avait déjà été observé par Onofri *et al.* [73]. Dans des lames minces d'UO₂ irradiées avec des ions Au 4 MeV, les auteurs observent la formation d'une zone dénudée en boucles à 25 °C dans les zones les plus fines de l'échantillon (d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur). Cependant, dans une zone de même épaisseur, ils observent des boucles à -180 °C. Ainsi, l'écart de densité observé entre -180 et 25 °C dans les lames minces irradiées au cours de ce travail est en bon accord avec ces travaux précédents. Toutefois, il est intéressant de constater qu'un effet de surface a aussi lieu dans la région 1 des disques (cf. Figure III-12(a)), puisque la même tendance que dans les

lames minces directement irradiées est aussi observée. Ceci confirme l'intérêt de travailler dans la région 2 plutôt que la région 1 dans le cas des disques.

Toutefois, la densité de boucles dans les disques est environ dix fois supérieure à celle dans les lames minces directement irradiées, et ce aux deux températures et profondeurs (régions 1 et 2). Un élément qui pourrait contribuer à expliquer cela est l'énergie de l'ion utilisé. En effet, le niveau de pertes d'énergie électronique est environ 7 fois plus important pour les ions Au 4 MeV par rapport aux ions Xe 0,39 MeV sur les 100 premiers nm. Les pertes d'énergie électronique des ions Au 4 MeV sont aussi 3 fois plus importantes sur l'ensemble de la zone d'implantation Au que celles des ions Xe 0,39 MeV sur l'ensemble de la zone d'implantation Xe (cf. Chapitre II, **Tableau II-3**). Ceci pourrait avoir un effet sur la diffusion des défauts qui pourraient peut-être former plus de boucles avec une diffusion améliorée. Il paraît peu probable que la préparation FIB ait significativement contribué à augmenter la densité de boucles dans le cas des disques. En effet, d'après le comptage des boucles dans la zone non-irradiée des disques, cette densité de boucles FIB (10^{15} boucles/cm³) est négligeable par rapport aux densités de boucles dans la zone irradiée.

Pour étudier ces différences de densité, il sera intéressant d'utiliser le modèle RT. En effet, bien que ce dernier ait été défini pour les lames minces, il peut apporter des éléments de compréhension sur les différences observées entre les deux conditions d'irradiation. C'est pourquoi, au même titre que les résultats dans les lames minces, il sera utilisé et discuté en regard des résultats obtenus dans les disques dans la discussion qui suit.

2.4. Discussion

Comme mentionné précédemment, il est difficile d'établir l'effet de la température d'irradiation sur les mécanismes mis en jeu par l'endommagement balistique en se basant uniquement sur les observations expérimentales. Ainsi, l'utilisation du modèle RT a pour objectif d'apporter des éléments de compréhension sur ces mécanismes, et va permettre de discuter sur les résultats obtenus expérimentalement, d'une part dans les lames minces irradiées (Série A) et d'autre part dans les disques irradiés (Série B).

2.4.1. Utilisation du modèle Rate Theory dans les lames minces (Série A)

2.4.1.1. Boucles de dislocation à -180, 25 et 600 °C

Dans un premier temps, le modèle RT a été appliqué aux données expérimentales sur les lames minces d'UO₂ irradiées avec des ions Xe 0,39 MeV et Au 4 MeV à -180, 25 et 600 °C. Ces six ensembles de données sont issus de la Série A. Pour rappel, les données expérimentales utilisées proviennent des travaux précédents de C. Onofri [73,74] et M. Bricout [100] sur les boucles de dislocation, et l'évolution des objets lacunaires n'est pas prise en compte. La comparaison entre les données d'Onofri *et al.* [74] et de ce travail sur l'irradiation Xe 0,39 MeV à -180 °C est présentée sur la **Figure III-17** :

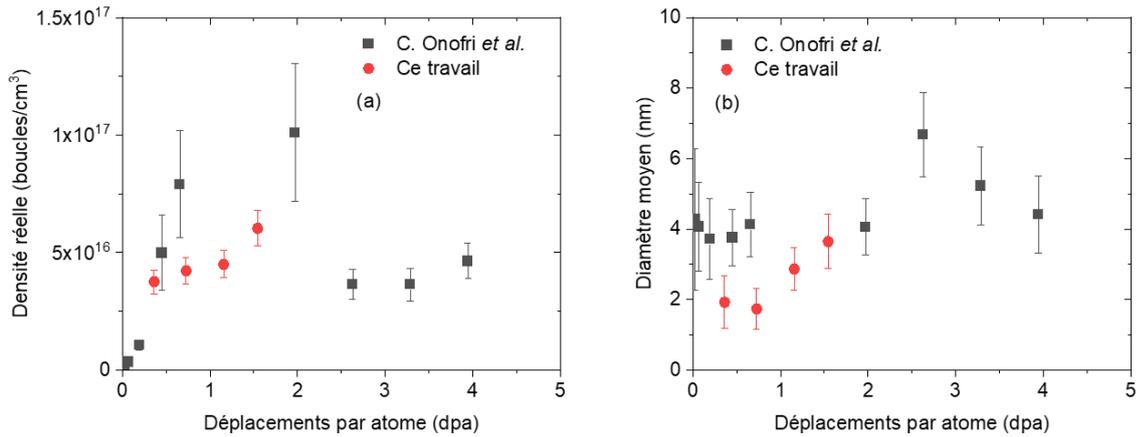


Figure III-17 : Comparaison entre les points expérimentaux (a) de densité réelle et (b) de diamètre moyen, d'Onofri *et al.* [74] et de ce travail dans UO_2 irradié avec des ions Xe 0,39 MeV à $-180\text{ }^\circ\text{C}$.

Concernant les évolutions de la densité et du diamètre moyen, bien qu'à une fluence donnée des différences plus ou moins importantes puissent être observées, les cinétiques obtenues sont en bon accord entre les deux études. En effet, il est observé : une nucléation continue de boucles d'un diamètre moyen compris entre 1 et 5 nm ; une augmentation de la densité de boucles jusqu'à obtenir un recouvrement géométrique ; un grossissement des boucles dû à ce recouvrement, via l'interaction géométrique des boucles. La transformation des boucles en lignes est observée dans l'étude d'Onofri *et al.* [74], mais pas dans cette étude où le niveau de dpa atteint en fin d'irradiation n'était pas suffisant pour voir la transformation.

Quoi qu'il en soit, dans le cas de l'irradiation Xe à $-180\text{ }^\circ\text{C}$, les données de C. Onofri ont été choisies plutôt que les données obtenues dans ce travail de thèse, en raison du plus grand nombre de points expérimentaux disponibles (dont certains situés après la transformation en lignes).

Les évolutions de densité et diamètre moyen aux différentes températures calculées par le modèle RT sont présentées sur les **Figure III-18** et **Figure III-19**, pour les irradiations Xe 0,39 MeV et Au 4 MeV respectivement :

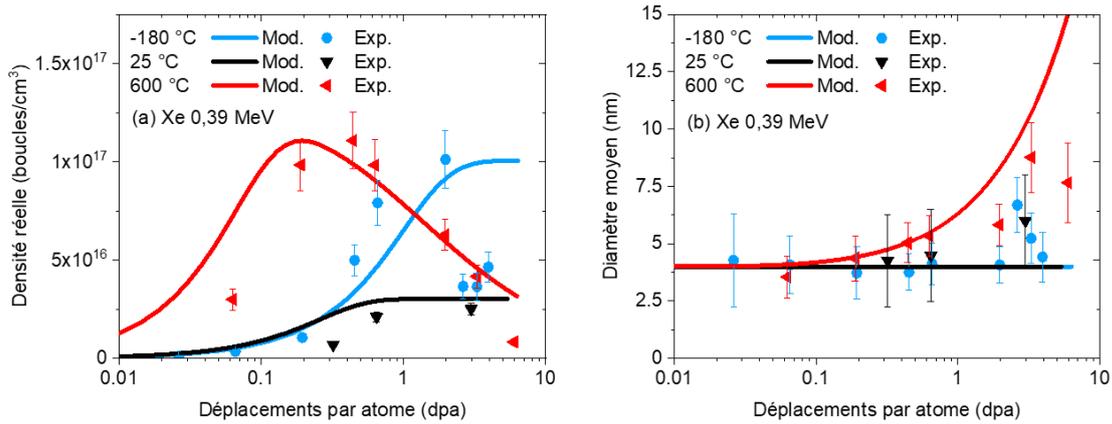


Figure III-18 : Résultats du modèle Rate Theory comparés aux données expérimentales concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans une lame mince d'UO₂ irradiée avec des ions Xe 0,39 MeV à -180, 25 et 600 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 2,0 nm.

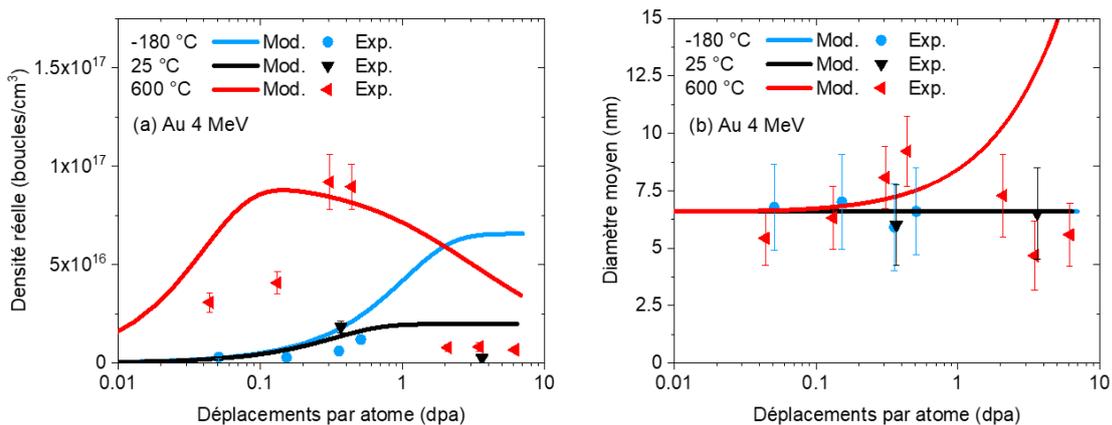


Figure III-19 : Résultats du modèle Rate Theory comparés aux données expérimentales concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans une lame mince d'UO₂ irradiée avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 600 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 3,3 nm.

D'une part, pour l'irradiation Xe, les tendances du modèle correspondent bien aux données expérimentales à toutes les températures. Concernant l'évolution de la densité des boucles, le modèle reproduit l'augmentation qui survient plus tôt en dpa à 600 °C par rapport à -180 et 25 °C, et une saturation est atteinte aux trois températures, suivie d'une diminution à 600 °C, en bon accord avec les points expérimentaux. À -180 °C, bien que la saturation expérimentale de la densité soit obtenue, la diminution observée expérimentalement (correspondant à la transformation des boucles en lignes) n'est pas retrouvée. À 25 °C, les résultats du modèle et les résultats expérimentaux sont en bon accord (la diminution de densité, due au grossissement et à la transformation des boucles en lignes, n'est pas atteinte expérimentalement au cours de cette expérience *in situ*). En ce qui concerne l'évolution du

diamètre moyen des boucles, à 600 °C le grossissement est obtenu, mais pas la saturation / diminution de taille. À -180 et 25 °C, le modèle ne prédit aucune évolution perceptible de la taille des boucles bien qu'une légère augmentation soit observée expérimentalement à des niveaux de dpa élevés.

D'autre part, les tendances du modèle présentent également un bon accord avec les données expérimentales pour l'irradiation Au à toutes les températures. En ce qui concerne l'évolution de la densité, comme pour l'irradiation Xe, le modèle montre une augmentation qui se produit plus tôt en dpa à 600 °C, suivie d'une saturation aux trois températures et une diminution à 600 °C. Les résultats du modèle correspondent bien aux données expérimentales à -180 et 25 °C, avec seulement la diminution de la densité (due à la transformation en lignes) qui n'est pas reproduite. À 600 °C, l'augmentation de la densité se produit à des niveaux de dpa légèrement plus faibles dans le modèle par rapport aux données expérimentales, et sa diminution n'atteint pas les valeurs expérimentales aux niveaux de dpa élevés. Cependant, la tendance du modèle correspond bien aux données expérimentales concernant le niveau de saturation obtenu. Concernant l'évolution du diamètre moyen des boucles, à 600 °C le modèle reproduit bien le grossissement, mais à des niveaux de dpa légèrement plus élevés par rapport à ce qui est observé expérimentalement. La diminution de taille n'est pas reproduite, comme dans le cas du Xe. À -180 et 25 °C, le modèle ne prédit aucune évolution perceptible de la taille des boucles, en accord avec les résultats expérimentaux à -180 °C pour lesquels il n'y a aucune évolution du diamètre moyen des boucles dans cette gamme de dpa (il n'est pas possible de conclure à 25 °C avec seulement deux points expérimentaux).

Pour obtenir ces ajustements, le même jeu de paramètres modulables a été utilisé entre les six ensembles de données. Ces paramètres (énergies de migration E_m , disparition des boucles τ , création de boucles dans la cascade de collisions ε) sont donnés dans le **Tableau III-2**. Les coefficients de diffusion calculés pour chaque monomère et température par le modèle, d'après les valeurs d'énergies de migration telles que déterminées, sont donnés dans le **Tableau III-3** :

Tableau III-2 : Paramètres du modèle RT déterminés pour l'ajustement des données expérimentales d'UO₂ irradié avec des ions Xe 0,39 MeV ou Au 4 MeV. L'énergie de migration des lacunes d'uranium est fixée à 3,9 eV.

$E_m(U_I)$ (eV)	$E_m(O_I)$ (eV)	$E_m(V_O)$ (eV)	τ_0 (cm/s)	E_a (eV)	ε
2,55	0,825	1,6	20	2,8	$5,5 \times 10^{-7}$

Tableau III-3 : Coefficients de diffusion de chaque monomère en fonction de la température, calculés à partir des énergies de migration déterminées.

T (°C)	D_{U_i} (cm ² /s)	D_{O_i} (cm ² /s)	D_{V_o} (cm ² /s)
-180	$7,2 \times 10^{-141}$	$2,0 \times 10^{-47}$	$4,2 \times 10^{-89}$
25	$7,7 \times 10^{-46}$	$1,1 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-29}$
600	$1,9 \times 10^{-17}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-11}$

Les valeurs d'énergies de migration déterminées sont en bon accord avec la tendance générale indiquée par les calculs de MD et de DFT+U particulièrement sur le fait que les énergies de migration des défauts d'uranium sont plus élevées que celles des défauts d'oxygène. Cependant, il est difficile de conclure sur la pertinence des valeurs calculées par le modèle RT, étant donné que les travaux de modélisation sur les énergies de migration dans UO₂ peuvent présenter des dispersions plus ou moins importantes entre les auteurs (cf. Chapitre I, **Tableau I-2** et **Tableau I-3**). Quoiqu'il en soit, le présent modèle n'a pas vocation à déterminer avec exactitude les valeurs d'énergie de migration des monomères. En effet, le jeu d'énergies de migration déterminé est celui pour lequel les meilleurs ajustements étaient obtenus sur les évolutions de densité / diamètre moyen de boucles. De plus, une fois leurs valeurs fixées,

l'intérêt sera de les faire varier pour étudier l'effet des pertes d'énergie électronique (mais ceci sera présenté et discuté dans le chapitre IV).

Les coefficients de diffusion calculés à partir de ces valeurs d'énergies de migration impliquent que les interstitiels d'oxygène sont l'espèce qui diffuse le plus rapidement, tandis que les interstitiels d'uranium représentent l'espèce la plus lente (à l'exception des lacunes d'uranium qui sont supposées immobiles, cf. Chapitre II, partie 3.).

Six ensembles de données dans UO_2 irradié avec différents ions (Xe 0,39 MeV et Au 4 MeV) et températures (-180, 25 et 600 °C) ont donc été ajustés ensemble à l'aide du modèle RT. Ces ajustements donnent des résultats satisfaisants, car chaque ensemble de données est au moins qualitativement reproduit, et ce avec un jeu unique de paramètres pour tous les ensembles de données. Le modèle présente des limites notables, telles que la diminution de la densité (formation de lignes par interactions de boucles) qui n'est pas reproduite à -180 et 25 °C, ou encore la saturation / diminution du diamètre moyen qui n'est pas atteinte pour les niveaux de dpa élevés à 600 °C. Dans le cas de la densité à -180 et 25 °C, ceci peut être attribué à la définition trop simple du terme de disparition des boucles qui ne reflète pas un mécanisme spécifique, et qui ainsi ne suffit pas à reproduire avec précision la diminution. Dans le cas du diamètre moyen à 600 °C, c'est dû au fait que le modèle n'implique aucun mécanisme de diminution de la taille des boucles, il est donc incapable de reproduire la diminution du diamètre moyen observée expérimentalement, lorsque les grandes boucles coalescent et se transforment en lignes. La principale faiblesse de ce modèle reste l'impossibilité de séparer les tailles des différents types d'amas de défauts, où la valeur du rayon initial s'applique à toutes les boucles dans le modèle. Néanmoins, ce modèle présente un compromis raisonnable entre toutes les données, et plus important encore, il permet d'identifier les mécanismes responsables des différentes étapes de l'évolution de la microstructure.

L'influence de chaque paramètre ajustable sur la densité des boucles et le diamètre moyen, en fonction de la température, est illustrée sur la **Figure III-20** :

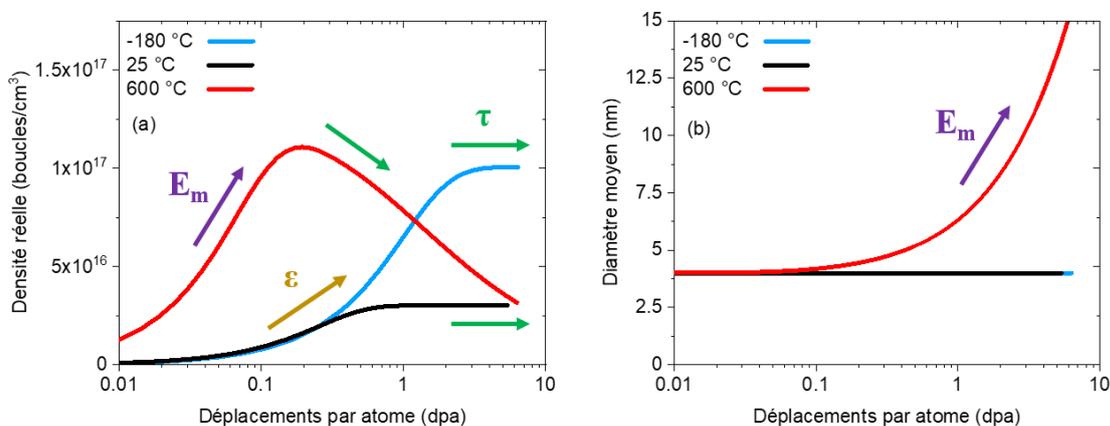


Figure III-20 : Influence de chaque paramètre ajustable du modèle Rate Theory sur l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation en fonction de la température.

Premièrement, le nombre de boucles générées directement dans la cascade de collision (ε) est principalement responsable de l'augmentation de la densité de boucles à -180 et 25 °C, alors qu'il n'a aucun effet significatif à 600 °C. Deuxièmement, le terme de disparition des boucles (τ) est celui qui provoque la saturation / diminution de la densité à toutes les températures. Toutefois, étant donné qu'il est dépendant de la température, son effet est bien plus important à 600 °C, et inversement il est plus limité à -180 °C. ε et τ n'ont aucun effet sur l'évolution du diamètre moyen, quelle que soit la température. Enfin, les énergies de migration (E_m) ont un effet majoritaire sur l'évolution de la densité et du diamètre moyen des boucles à 600 °C, alors que leur impact reste minime à -180 et 25 °C.

Par conséquent, il apparaît que les boucles se forment majoritairement dans la cascade de collisions à -180 et 25 °C. La différence de densité significative entre ces deux températures semble résulter de la diffusion des défauts plus importante à 25 °C par rapport à -180 °C (**Tableau III-3**), qui peut favoriser l'annihilation et l'absorption des monomères par des puits. À l'inverse, à 600 °C, l'évolution de la densité et de la taille des boucles est pilotée par la diffusion. La création de boucles dans la cascade de collisions est négligeable par rapport à la nucléation par formation d'amas d'interstitiels à l'extérieur de la cascade, favorisée par la diffusion importante des défauts à cette température. La diffusion favorisée de ces amas d'interstitiels est aussi à l'origine de la croissance significative des boucles qui résulte de l'absorption des amas sur les boucles.

La diffusion plus importante des interstitiels à 25 °C (vraisemblablement des interstitiels d'oxygène, d'après le modèle) pourrait expliquer la **Figure III-15**. En effet, sur cette dernière, il est notable que pour un niveau de dpa similaire (jusqu'à 0,6 dpa), la densité de boucles est plus élevée dans la région 3 (500 – 750 nm) que dans les deux autres régions. Avec cette diffusion favorisée à 25 °C, tandis que les interstitiels de la région 1 s'annihilent à la surface de l'échantillon, les interstitiels de la région 2 peuvent diffuser vers la région 3. Ainsi, il est possible qu'il y ait plus d'interstitiels dans cette dernière région qu'annoncé par Iradina (cf. **Figure III-8**). À l'inverse, il n'y a pas plus de lacunes dans cette région que prédit par Iradina, car ces dernières ne diffusent pas à 25 °C (cf. **Figure III-14(c)**). Il ne peut donc pas y avoir autant de recombinaisons que dans les deux premières régions, car moins de lacunes sont disponibles. Ceci laisse ainsi plus d'interstitiels disponibles pour former des boucles, et cela pourrait justifier pourquoi les densités sont plus élevées dans cette région que dans les autres, pour les mêmes niveaux de dpa. Il est donc important de décorréler les dpa et la concentration en interstitiels, cette dernière pouvant varier avec la mobilité des défauts ponctuels ou des petits amas de défauts en fonction de la profondeur.

2.4.1.2. Différences entre -180 et 25 °C

Pour aider à discuter les résultats expérimentaux présentés dans la sous-partie 2.1., les concentrations des monomères calculées par le modèle à -180 et 25 °C sont représentées sur la **Figure III-21** :

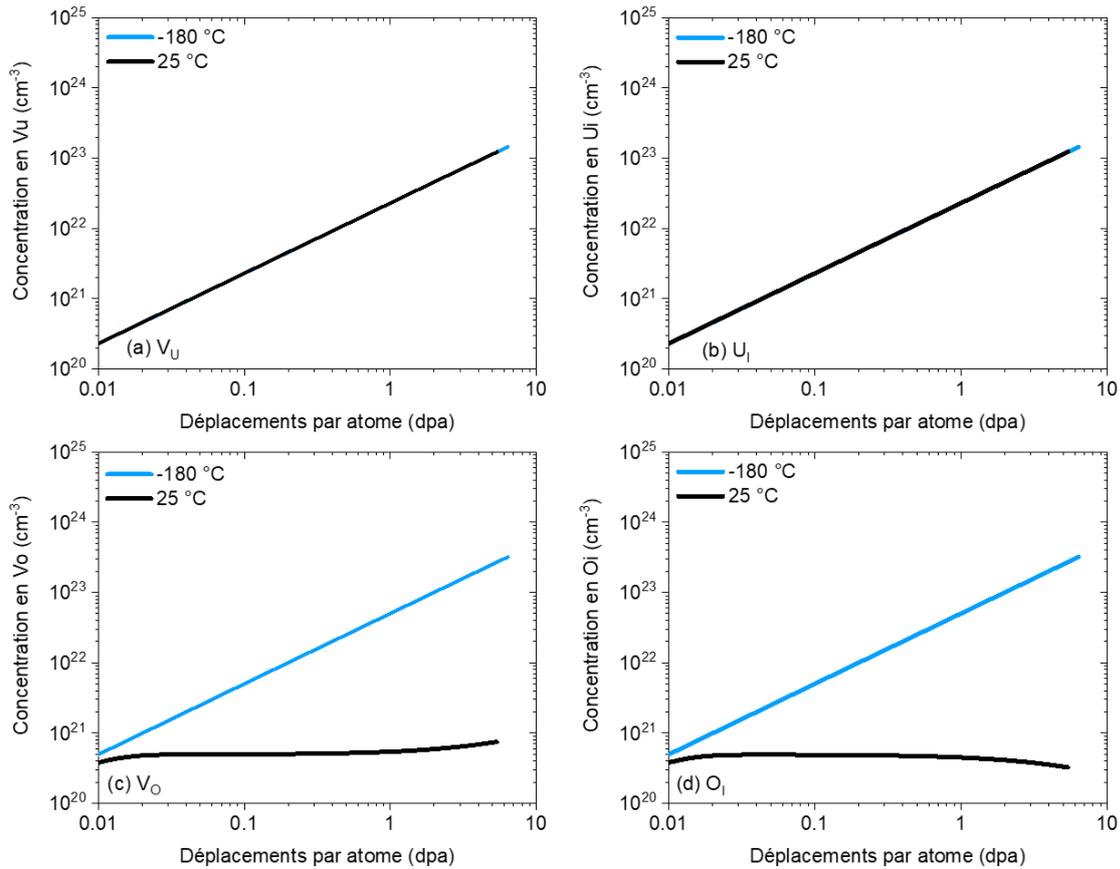


Figure III-21 : Évolutions des concentrations en (a) lacunes d’uranium, (b) interstitiels d’uranium, (c) lacunes d’oxygène et (d) interstitiels d’oxygène à -180 et 25 °C, calculées par le modèle Rate Theory.

Dans le modèle, tandis que les concentrations en monomères d’uranium augmentent sans se stabiliser aux deux températures, les concentrations en monomères d’oxygène se stabilisent à 25 °C entre environ 0,01 et 0,1 dpa, puis au-delà elles augmentent et diminuent pour les lacunes et interstitiels, respectivement. À l’inverse, elles ne se stabilisent pas à -180 °C. Pour rappel, à l’extérieur de la cascade les boucles se forment par amas de deux anti-Schottky dans le modèle. Plus les interstitiels d’oxygène s’annihilent, moins de boucles seront formées, indépendamment de l’évolution de la concentration en interstitiels d’uranium. Ainsi, en lien avec les observations expérimentales, il apparaît que la différence de densité significative entre ces deux températures résulte bien de l’annihilation d’interstitiels d’oxygène plus importante à 25 °C.

Concernant la différence de diamètre moyen de boucles entre -180 et 25 °C, il est plus difficile de conclure. En effet, un changement de caméra sur le MET de la plateforme JANNuS Orsay, survenu entre les travaux de C. Onofri / M. Bricout et ce travail ne permet pas de déterminer avec certitude si les boucles observées à 25 °C sont significativement plus grandes. Il n’est pas exclu que ce changement puisse être aussi à l’origine de la différence de diamètre moyen observé à -180 °C entre les données de C. Onofri et celles de ce travail (cf. **Figure III-17**). Cependant, la différence importante d’épaisseur des échantillons entre les études précédentes et celle-ci (cf. Chapitre II, **Tableau II-5**) peut aussi jouer sur le contraste des boucles, et donc sur leur taille apparente [104].

Quoi qu’il en soit, le grossissement des boucles (qui se produit aux niveaux de dpa plus élevés) est associé à des effets de coalescence via le recouvrement géométrique des boucles qui interagissent. Il est probable qu’il se produise plus rapidement en dpa en raison de la densité de boucles qui est plus élevée à -180 °C qu’à 25 °C.

2.4.2. Utilisation du modèle Rate Theory dans les disques (Série B)

Dans un second temps, le modèle RT a été appliqué aux données expérimentales sur les disques d'UO₂ irradiés avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 800 °C. Ces données sont issues de la Série B. Pour adapter le modèle aux disques, le terme de disparition des défauts en surface des lames minces, présent dans les équations associées aux concentrations en monomères (cf. Chapitre II, équations (2.7) – (2.10)), a été supprimé. Pour discuter des résultats obtenus dans les disques, et en particulier de la différence de densité avec les lames minces, les paramètres tels que définis pour les lames minces ont été modifiés pour parvenir à ajuster d'abord la cinétique Au 4 MeV à 25 °C, avant de les appliquer aux trois températures.

L'application du modèle aux données dans les disques pour l'irradiation Au 4 MeV à 25 °C dans la région 2 (cf. Figure III-9) est présentée sur la Figure III-22 et la Figure III-23, respectivement avant et après modification des paramètres d'ajustement :

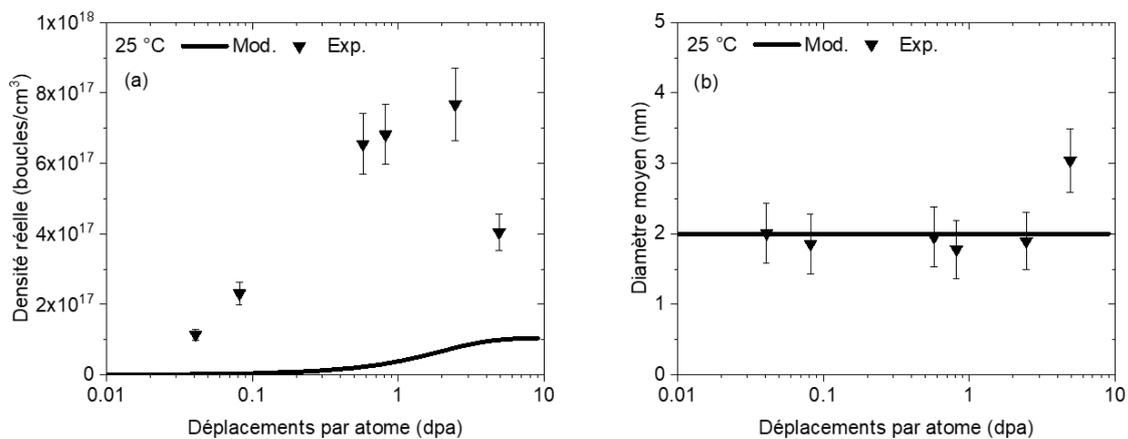


Figure III-22 : Résultats du modèle Rate Theory avant modification des paramètres d'ajustement, comparés aux données expérimentales concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à 25 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1 nm.

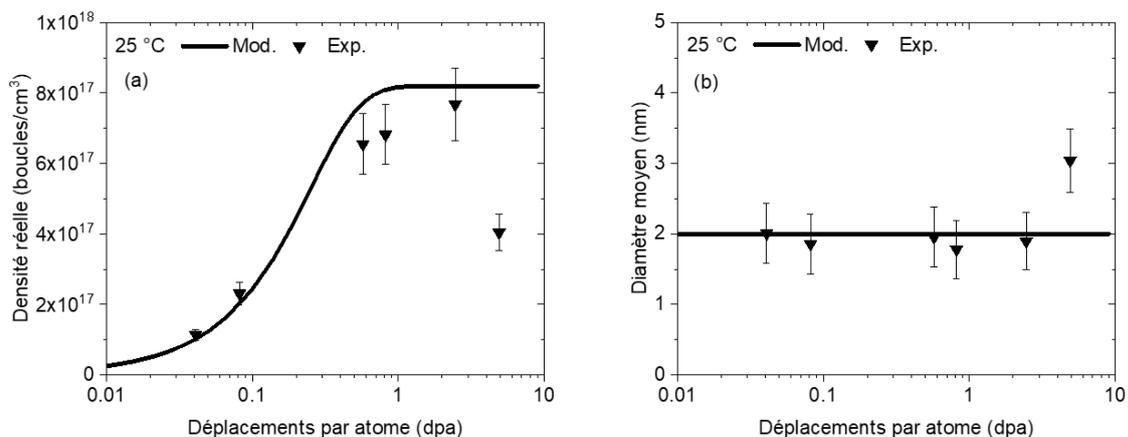


Figure III-23 : Résultats du modèle RT après modification des paramètres d'ajustement, comparés aux données expérimentales concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à 25 °C.

Il apparaît clairement que sans modifier les paramètres existants, le modèle ne parvient pas à ajuster correctement l'évolution de la densité de boucles. Une fois la modification opérée, la tendance du modèle correspond bien aux résultats expérimentaux, notamment pour l'évolution de la densité qui sature à un niveau proche de la saturation expérimentale, bien que la diminution associée à la transformation en lignes ne soit pas reproduite (ce qui est déjà le cas pour les ajustements à -180 et 25 °C dans les lames minces en vue plane). Concernant l'évolution du diamètre moyen, le grossissement des boucles observé en fin d'irradiation n'est pas reproduit. Cela s'explique certainement par le fait que le modèle n'intègre que la croissance par absorption d'anti-Schottky, alors qu'ici il est probable que des effets de coalescence par recouvrement géométrique soient impliqués dans le grossissement des boucles.

Pour obtenir cet ajustement, seul le nombre de boucles générées dans la cascade de collisions (ϵ) a été modifié, les autres paramètres n'ayant pas changé. Ce dernier a augmenté de $5,5 \times 10^{-7}$ à $3,4 \times 10^{-5}$, c'est-à-dire environ 60 fois plus de boucles qui se créent dans la cascade dans le cas des disques irradiés aux ions Au 4 MeV par rapport aux lames minces. Un facteur si élevé est probablement surestimé. Cependant, la tendance qui indique que plus de boucles se forment dans le massif que dans l'échantillon mince est cohérente avec les calculs de CMDC (*Cell Molecular Dynamics for Cascade*) de Crocombette [116]. En effet, pour une irradiation d'UO₂ avec des ions Au 4 MeV, les résultats montrent que cinq fois plus de sous-cascades (chaque sous-cascade pouvant contenir des milliers de défauts ponctuels) se forment dans le massif que dans l'échantillon mince (100 nm dans l'étude), ces sous-cascades étant également plus grandes en taille dans le massif. Cette explication, associée au fait que le rapport contribution électronique / contribution balistique varie entre les énergies des deux ions (cf. Chapitre II, **Tableau II-3**), peut expliquer pourquoi la densité est environ 10 fois plus élevée dans les disques que dans les lames minces irradiées (cf. **Figure III-16**).

Ces paramètres, en tenant compte de la nouvelle valeur de ϵ , ont été utilisés pour appliquer le modèle aux points expérimentaux obtenus à la fluence de 7×10^{13} Au/cm² à -180, 25 et 800 °C dans la région 2 (cf. **Figure III-12**). Les ajustements obtenus sont présentés sur la **Figure III-24** :

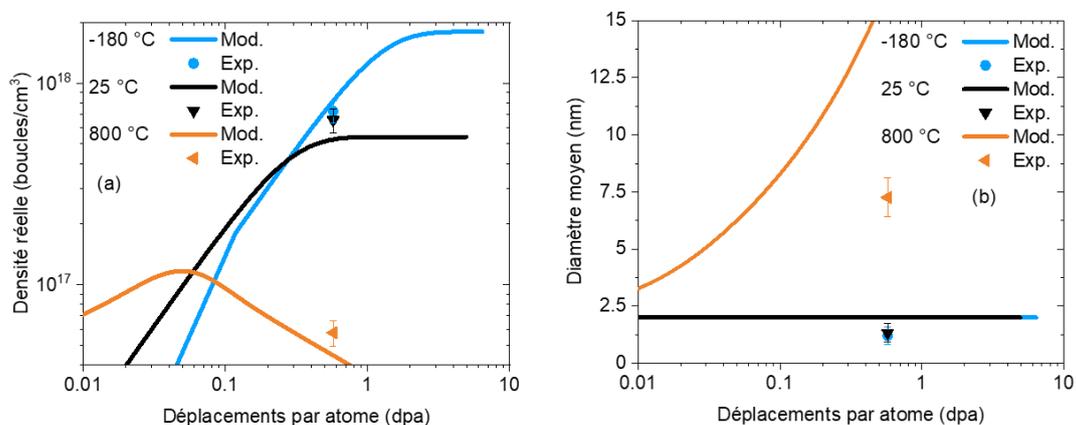


Figure III-24 : Résultats du modèle Rate Theory comparés aux données expérimentales concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 800 °C (région 2). Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1 nm.

Il est impossible de conclure sur la représentativité des cinétiques avec un seul point expérimental par température. Néanmoins, à ce niveau de dpa donné (0,57 dpa), les points expérimentaux sont proches des points calculés par le modèle aux trois températures pour les densités de boucles. La tendance du modèle à ce niveau de dpa correspond bien à la tendance expérimentale (densité 800 °C << densité 25 °C < densité -180 °C). Concernant les tailles de boucles, bien qu'un grossissement soit obtenu à 800 °C, le diamètre moyen calculé par le modèle pour 0,57 dpa est bien trop important par rapport à la valeur expérimentale.

Le modèle n'est donc pas pertinent pour commenter l'évolution des tailles de boucles ici. Cependant, concernant les densités, il est intéressant de constater que le point à 0,57 dpa se situe dans une partie des cinétiques calculées où les valeurs de densités sont très proches à -180 et 25 °C, en bon accord avec les observations expérimentales dans les régions 2 et 3 des disques. Si on observe la suite des cinétiques, il est notable que la différence de densité se creuse entre ces deux températures, puisque l'une a atteint une saturation de la densité (25 °C) alors que l'autre est toujours dans une phase de nucléation des boucles (-180 °C). Il est possible que les microstructures similaires observées dans les disques soient la conséquence de la position de ce niveau d'endommagement sur les cinétiques. Concernant la cinétique calculée à 800 °C, on peut voir que la valeur de densité à saturation est plus basse et atteinte pour des dpa plus faibles que pour -180 et 25 °C. La phase de nucléation des boucles se produit plus tôt et plus rapidement en dpa par rapport à -180 et 25 °C, en bon accord avec les résultats expérimentaux [73]. Le point expérimental obtenu ici se situe durant la phase de décroissance de la densité ; qui correspond à une phase de grossissement des boucles. Les points expérimentaux obtenus aux différentes températures ne sont donc pas situés dans les mêmes phases d'évolution des boucles (nucléation pour -180 °C, saturation pour 25 °C et grossissement pour 800 °C). Ainsi, sans l'ensemble de la cinétique d'évolution des boucles, il est délicat de comparer des valeurs de densité et de conclure sur l'effet des paramètres d'irradiation sur les mécanismes d'évolution.

Les deux séries de données obtenues au cours de cette thèse (A et B), ainsi que l'utilisation du modèle RT, nous permettent d'avoir une meilleure vue d'ensemble. Les disques et les lames minces irradiées montrent plutôt un bon accord sur l'évolution des boucles de dislocation à basse température (-180 – 25 °C). Dans la région 2 des disques, le niveau d'endommagement associé est situé sur une partie de la cinétique du modèle où les densités sont proches entre les deux températures, en bon accord avec les populations de boucles similaires observées expérimentalement. Il apparaît qu'un effet de surface significatif a lieu à 25 °C dans les lames minces irradiées et dans la région 1 des disques, qui peut être attribué à la diffusion d'interstitiels d'oxygène. À haute température (600 – 800 °C), le modèle prévoit que l'évolution des boucles (densité et taille) est pilotée majoritairement par la diffusion des défauts ponctuels / amas d'interstitiels.

3. Etude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique efficace pour étudier le désordre local lié aux défauts ponctuels dans UO_2 . Bien qu'aujourd'hui encore l'interprétation des bandes du spectre Raman reste délicate (cf. Chapitre I, sous-partie 2.2.4.), les résultats présentés dans cette troisième partie apporteront de nouveaux éléments de compréhension. Pour aider à en discuter, les évolutions des concentrations en monomères calculées par le modèle Rate Theory seront utilisées.

Ainsi, l'effet de la température d'irradiation sur l'évolution du désordre lié aux défauts ponctuels a été étudié par spectroscopie Raman dans deux conditions différentes : pendant l'irradiation de disques suivie par Raman *in situ* (Série C), et après l'irradiation de disques par acquisition Raman *ex situ* (Série D). De plus, des recuits ont été réalisés post irradiation et caractérisés de manière *ex situ* pour étudier l'effet seul de la température.

3.1. Etude de l'effet de la température d'irradiation sur le désordre cristallin

3.1.1. Etude *in situ* de l'évolution du désordre à -180 et 25 °C (Série C)

Les acquisitions par spectroscopie Raman de manière *in situ* permettent de suivre l'évolution du désordre lié aux défauts ponctuels pendant l'irradiation, et ainsi d'établir des cinétiques d'endommagement en fonction de la fluence (ou du niveau de dpa correspondant). Les données expérimentales présentées dans cette sous-partie sont issues de la Série C (cf. **Figure III-1**).

3.1.1.1. Conditions particulières d'acquisition en *in situ*

Avant de présenter les résultats, il est important de noter que certains paramètres doivent être pris en compte pour l'analyse des résultats *in situ*. Ces paramètres sont illustrés sur la **Figure III-25** :

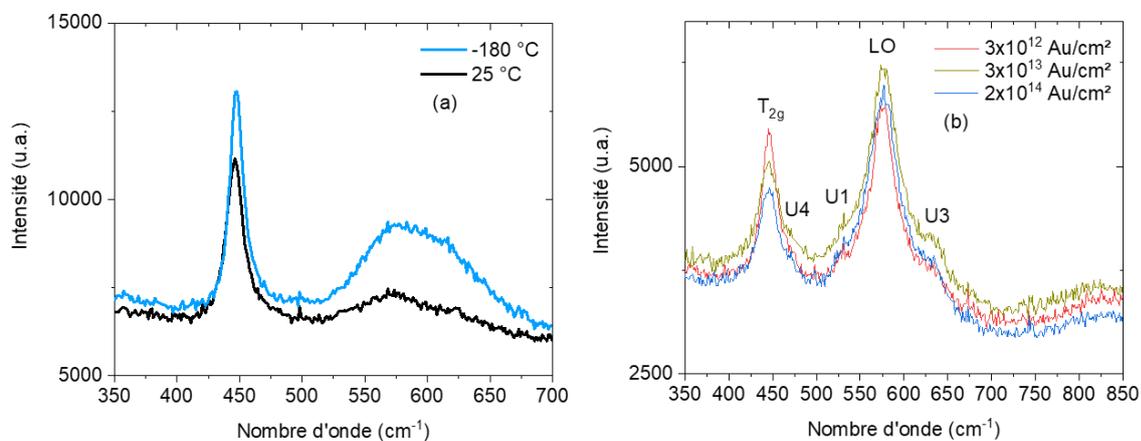


Figure III-25 : Effet de (a) la température d'irradiation à -180 °C par rapport à 25 °C sur le spectre Raman d'un échantillon d' UO_2 non-irradié et (b) l'évolution de la ligne de base à 25 °C avec l'augmentation de la fluence, en condition d'acquisition *in situ*.

La température d'acquisition peut induire un effet de résonance sur les bandes [61], comme c'est le cas à $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, où les bandes apparaissent plus intenses qu'à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette différence doit être prise en compte pour comparer les résultats aux deux températures. De plus, de manière générale, pendant le suivi *in situ* d'une irradiation d'un échantillon d' UO_2 , la ligne de base augmente légèrement pendant les premières fluences avant de se stabiliser. Or, dans le cas de l'irradiation à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, la ligne de base a montré une diminution aux fluences plus élevées après la stabilisation (cf. **Figure III-25(b)**). Ceci peut rendre le suivi de l'évolution de certaines bandes plus complexe, notamment dans le cas de la bande U1, parfois difficile à dissocier de la bande LO.

3.1.1.2. Cinétiques *in situ* à -180 et $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Des irradiations simple faisceau avec des ions Au 4 MeV à -180 et $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont été réalisées sur des disques d' UO_2 sur la plateforme JANNuS Saclay et suivies par Raman *in situ*. Les évolutions des bandes caractéristiques d' UO_2 en fonction de la fluence sont représentées sur la **Figure III-26** :

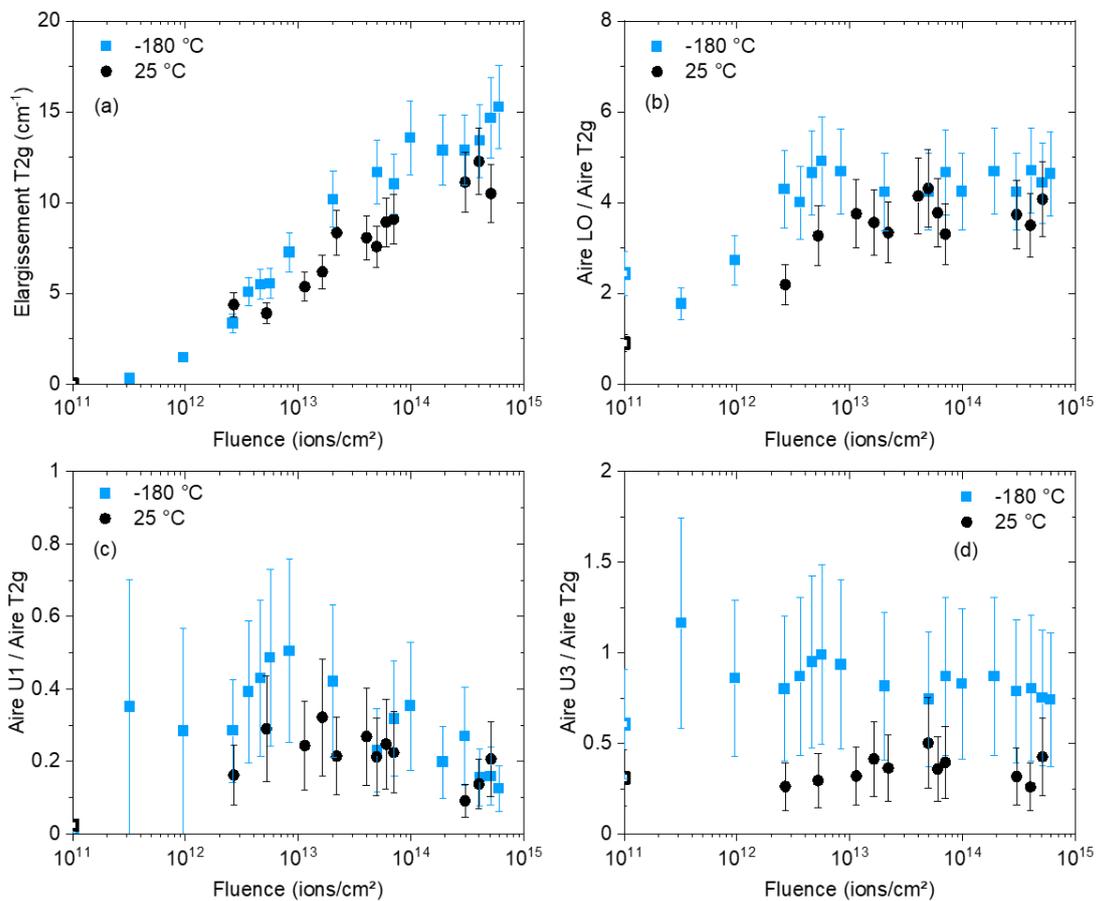


Figure III-26 : Évolutions des bandes caractéristiques d' UO_2 en fonction de la fluence, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g} , et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 pendant l'irradiation avec des ions Au 4 MeV à -180 et $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les symboles vides représentent les points à fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à -180 ou $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivement.

En ce qui concerne la bande T_{2g} , à -180 °C elle s'élargit progressivement avec l'augmentation de la fluence sans sembler se stabiliser, même aux plus hautes fluences étudiées. À 25 °C , elle s'élargit jusqu'à $3 \times 10^{14}\text{ Au/cm}^2$ où sa largeur se stabilise, bien qu'elle se stabilise peut-être avant (absence de points entre 7×10^{13} et $3 \times 10^{14}\text{ Au/cm}^2$). Concernant l'évolution des aires normalisées, celle de la bande LO augmente en début d'irradiation et se stabilise rapidement en fluence aux deux températures. Bien que le niveau de stabilisation atteint soit similaire, elle se stabilise plus tôt en fluence à -180 °C ($3 \times 10^{12}\text{ Au/cm}^2$) qu'à 25 °C ($5 \times 10^{12}\text{ Au/cm}^2$). Pour la bande U1, aux deux températures, elle augmente dès le début de l'irradiation. Cependant, à -180 °C , l'incertitude élevée des deux premiers points, due à son intensité très faible au début de l'irradiation, rend difficile l'ajustement et la dissociation avec la bande LO. La tendance est plus claire, entre 2×10^{12} et $1 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$. Une augmentation, suivie d'une légère diminution jusqu'à la fin de l'irradiation, sont observées. À 25 °C , l'aire de la bande U1 semble constante entre 2×10^{12} et $5 \times 10^{14}\text{ Au/cm}^2$. Mais cette évolution reste soumise à interrogation. Effet, contrairement à l'irradiation à -180 °C , la ligne de base augmente ou diminue sans cohérence avec l'augmentation de la fluence d'irradiation (cf. **Figure III-25(b)**). Pour la bande U3, aux deux températures, elle ne montre pas d'évolution nette jusqu'à la fin de l'irradiation.

3.1.2. Etude *ex situ* de l'évolution du désordre à 25 et 800 °C (Série D)

La spectroscopie Raman de manière *ex situ* offre la possibilité de réaliser des cartographies de zones, permettant des analyses plus précises grâce à la moyenne d'un grand nombre d'acquisitions sur des zones plus petites que dans le cas du suivi ponctuel *in situ*. Les données expérimentales présentées dans cette sous-partie sont issues de la Série D (cf. **Figure III-1**).

Ainsi, des irradiations simple faisceau avec des ions Au 4 MeV à 25 et 800 °C ont été réalisées sur des disques d' UO_2 sur la plateforme JANNuS Saclay et caractérisées après les irradiations par Raman *ex situ* à température ambiante. Les évolutions des bandes caractéristiques d' UO_2 en fonction de la fluence sont représentées sur la **Figure III-27** :

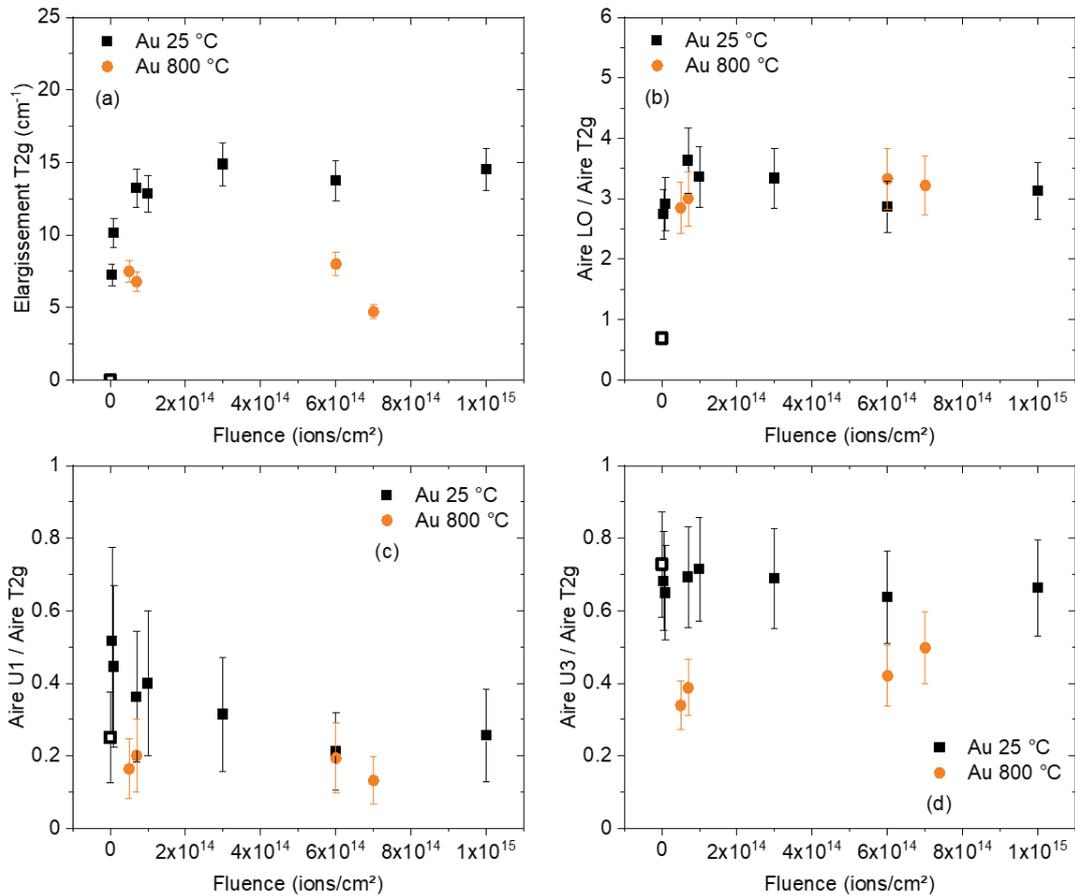


Figure III-27 : Évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ en fonction de la fluence, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g}, et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 après l'irradiation avec des ions Au 4 MeV à 25 et 800 °C. Le symbole vide représente le point à fluence 0 (échantillon non-irradié) acquis à 25 °C.

Concernant la bande T_{2g}, elle s'élargit et se stabilise avec l'augmentation de la fluence aux deux températures. À 25 °C, sa largeur se stabilise à partir de 7×10^{13} Au/cm² et sa valeur est constante jusqu'à 1×10^{15} Au/cm². À 800 °C, sa largeur se stabilise dès 5×10^{13} et sa valeur est constante jusqu'à 6×10^{14} Au/cm², avec une diminution apparente à 7×10^{14} Au/cm². Une différence importante du niveau de stabilisation est observée entre les deux températures. En ce qui concerne l'évolution des aires normalisées, celle de la bande LO augmente et se stabilise rapidement en fluence aux deux températures. Elle semble se stabiliser à partir de 7×10^{13} Au/cm² à 25 °C et 5×10^{13} Au/cm² à 800 °C, et le même niveau de stabilisation est atteint pour les deux températures. Pour la bande U1, à 25 °C la tendance indique une augmentation de l'aire en début d'irradiation, puis une diminution progressive entre 5×10^{12} et 6×10^{14} Au/cm², tandis qu'à 800 °C sa valeur est constante entre 0 et 7×10^{14} Au/cm². À 6×10^{14} Au/cm², les valeurs d'aire sont très proches entre les deux températures. Pour la bande U3, à 25 °C la valeur de l'aire est constante. À 800 °C, une diminution est observée entre le point non-irradié et le début de la cinétique à 5×10^{13} Au/cm², avec par la suite une valeur constante jusqu'à 7×10^{14} Au/cm². Cependant, une différence significative du niveau de stabilisation est observée entre les deux températures.

3.2. Etude de l'effet des recuits sur le désordre cristallin

Pour aider à la compréhension de la nature des bandes, des recuits ont été effectués par paliers de 100 °C pendant 5 h jusqu'à atteindre 800 °C, sur des disques d'UO₂ irradiés avec des ions Au 4 MeV à 25 °C. À chaque palier, une cartographie Raman *ex situ* a été réalisée à température ambiante, toujours sur la même zone de chaque échantillon. Pour étudier également l'impact du niveau d'endommagement initial, les deux disques d'UO₂ recuits avaient été irradiés à des fluences finales différentes : 5×10^{12} Au/cm² (cf. **Figure III-5(a)**) et 7×10^{13} Au/cm² (cf. **Figure III-5(c)**), pour avoir un niveau « faible » et un niveau « élevé » d'endommagement, respectivement. Les évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ en fonction de la fluence sont représentées sur la **Figure III-28** :

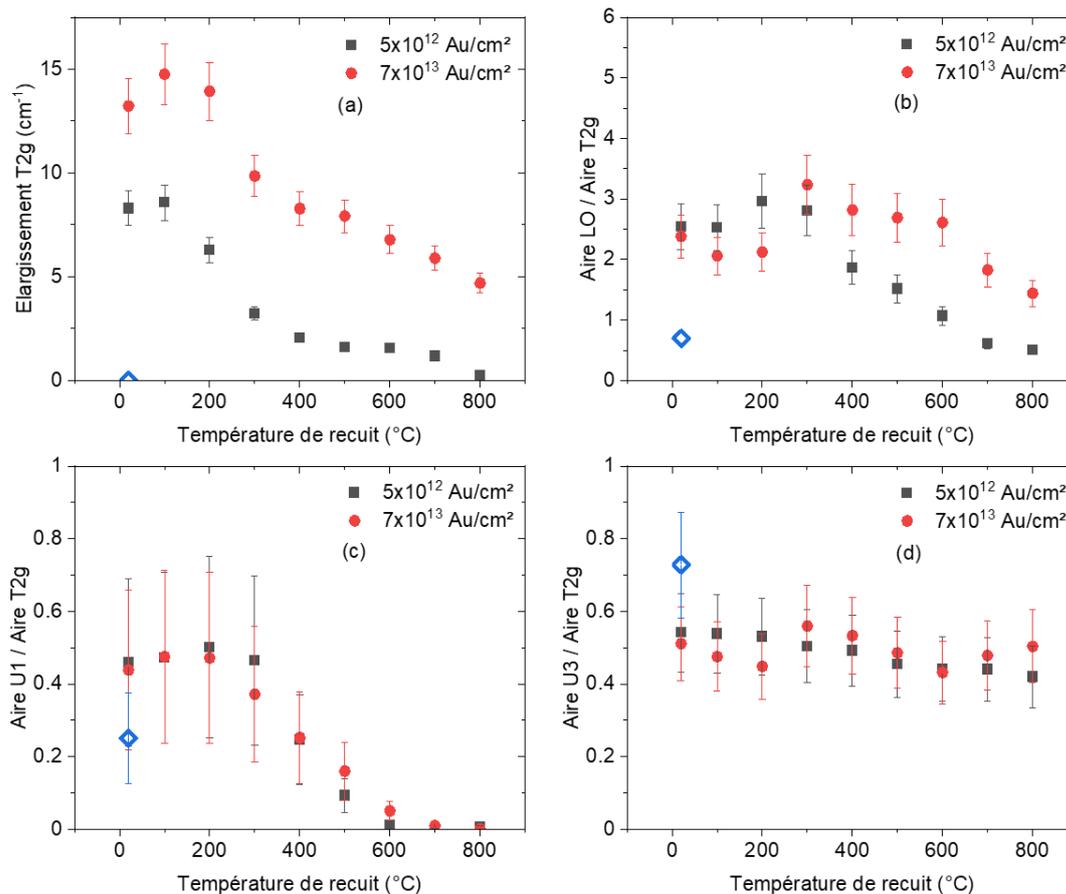


Figure III-28 : Évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ en fonction de la température, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g}, et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 pendant des recuits par paliers de 5 h après l'irradiation avec des ions Au 4 MeV à 25 °C, à des fluences de 5×10^{12} et 7×10^{13} Au/cm². Le symbole vide représente le point à fluence 0 (échantillon non-irradié) acquis à 25 °C.

En ce qui concerne la bande T_{2g} , sa largeur reste constante jusqu'à 100 – 200 °C (selon le niveau d'endommagement) où elle commence à diminuer jusqu'à 400 °C. Entre 400 et 600 °C, elle semble peu évoluer, tandis qu'à 600 °C elle recommence à diminuer jusqu'à 800 °C. Une différence importante des valeurs de largeur est observée à toutes les températures entre les deux niveaux d'endommagement. À 800 °C, la largeur de la T_{2g} est presque totalement revenue à sa valeur initiale (avant irradiation) dans le cas du niveau d'endommagement faible, mais pas dans le cas du niveau d'endommagement élevé. Concernant les aires normalisées, celle de la bande LO a une valeur plutôt constante (et similaire entre les deux niveaux d'endommagement) jusqu'à 300 °C. Ensuite, dans le cas du niveau d'endommagement faible, elle diminue significativement dès 300 °C et jusqu'à 800 °C, tandis que dans le cas du niveau d'endommagement élevé elle ne commence à diminuer qu'à partir de 600 °C. À 800 °C, une différence significative est constatée entre les deux niveaux d'endommagement, et seul le niveau d'endommagement faible a son aire normalisée qui est revenue à sa valeur initiale. Pour la bande U1, l'évolution de l'aire est très similaire entre les deux niveaux d'endommagement, et ceci pendant toute la cinétique du recuit : la diminution débute à partir de 200 °C ; à 400 °C elle est revenue à sa valeur initiale ; et au-delà de 600 °C la bande n'est plus observable. Pour la bande U3, la valeur de son aire est constante et similaire entre les deux niveaux d'endommagement, la température de recuit n'ayant aucun effet apparent sur cette bande.

Les résultats obtenus sur les bandes T_{2g} et LO sont en bon accord avec ceux de Desgranges *et al.* [117]. En effet, au cours de recuits d' UO_2 irradié avec des ions He 17 MeV, les auteurs observent un affinement de la bande T_{2g} , et le même palier de diminution de l'aire normalisée de la bande LO est retrouvé à 300 °C (observé dans ce travail pour l'échantillon avec le faible niveau d'endommagement).

3.3. Évolution des concentrations en monomères calculées par le modèle Rate Theory

Comme mentionné précédemment, pour aider à la compréhension des résultats qui viennent d'être présentés dans les sous-parties précédentes, l'évolution des concentrations en chaque monomère, pour toutes les conditions d'irradiation, vont être présentées.

Les concentrations en chaque monomère à -180, 25 et 800 °C sont représentées en fonction des dpa sur la **Figure III-29** :

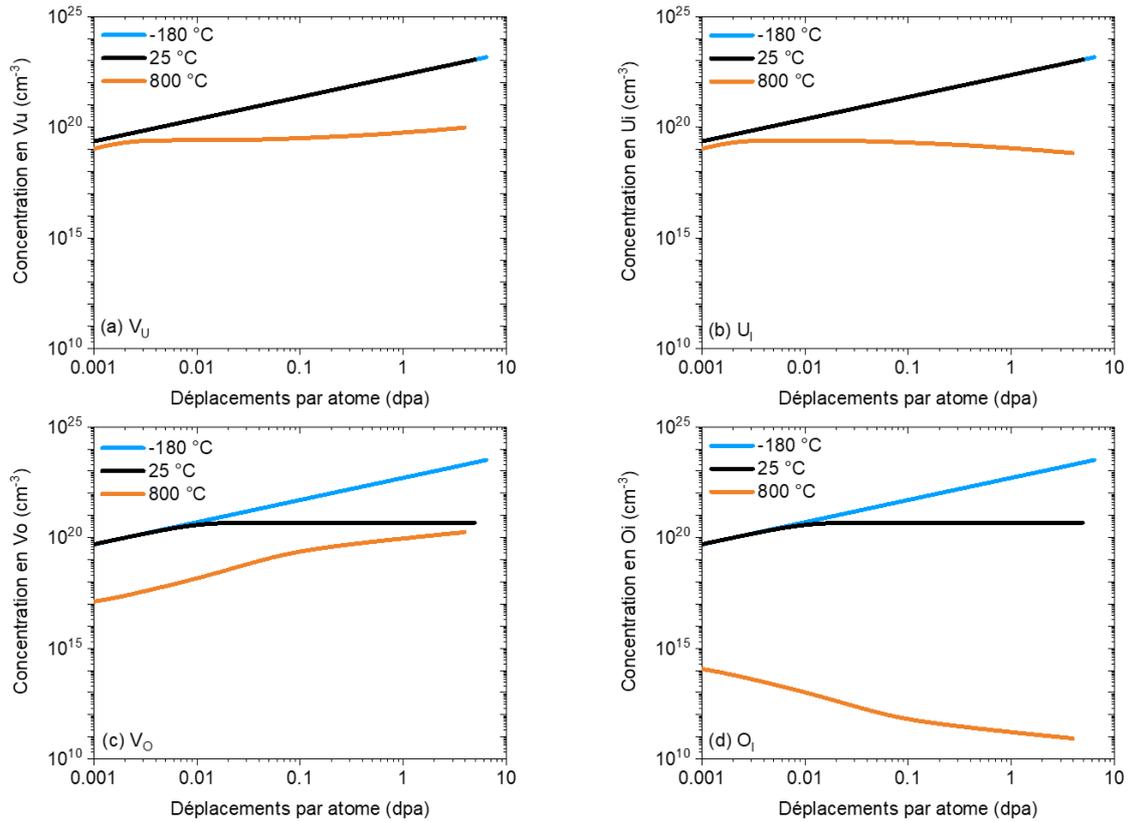


Figure III-29 : Évolutions des concentrations en (a) lacunes d'uranium, (b) interstitiels d'uranium, (c) lacunes d'oxygène et (d) interstitiels d'oxygène à -180, 25 et 800 °C, calculées par le modèle Rate Theory.

À -180 °C, tous les monomères ont leur concentration qui augmente sans se stabiliser. À 25 °C, les concentrations en défauts uranium augmentent sans se stabiliser, tandis que les défauts oxygène se stabilisent à partir d'environ 0,01 dpa. Enfin, à 800 °C, les concentrations en lacunes augmentent, tandis que les concentrations en interstitiels diminuent. La diminution est rapide et très importante dans le cas des interstitiels d'oxygène, tandis que la concentration en interstitiels d'uranium diminue lentement avec les dpa. En conséquence, la concentration en lacunes d'oxygène augmente rapidement et de manière importante, pendant que la concentration en lacunes d'uranium augmente lentement.

Le modèle a également été utilisé pour reproduire l'effet du recuit jusqu'à 800 °C (en tenant compte des paliers de 100 °C pendant 5 h) sur les concentrations en monomères. Pour ce faire, le modèle a été légèrement modifié : le terme de production de défauts dans les équations associées aux monomères (cf. Chapitre II, équations (2.7) – (2.10)) a été fixé à 0, et une concentration initiale a été définie pour chaque monomère (correspondant à une fluence d'irradiation de 7×10^{13} Au/cm²). À cause de la diffusion importante des interstitiels d'oxygène dans le modèle, un effet de recuit a déjà lieu à température ambiante, et ainsi ces derniers s'annihilent très vite. La concentration en lacunes d'oxygène diminue en même temps que celle des interstitiels d'oxygène, en raison de la recombinaison importante des défauts oxygène. Seule la concentration en défauts uranium sera donc représentée (à noter que les concentrations respectives en lacunes et interstitiels d'uranium évoluent de manière identique dans le modèle). La concentration en défauts uranium est représentée en fonction de la température de recuit sur la **Figure III-30** :

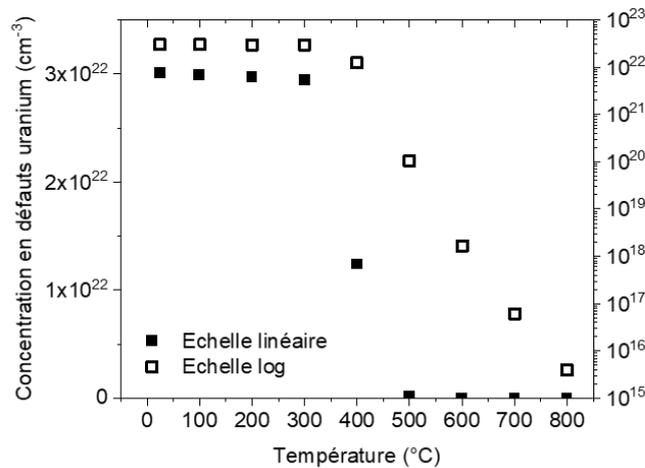


Figure III-30 : Évolution de la concentration en défauts uranium (lacune ou interstitiel) pendant le recuit par paliers de 5 h après l'irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm², calculée par le modèle Rate Theory.

En ce qui concerne les défauts uranium, leur concentration n'évolue pas jusqu'à 300 °C. À partir de cette température, leur concentration commence à diminuer progressivement jusqu'à 800 °C.

Les différents résultats du modèle sur les concentrations en monomères qui viennent d'être présentés seront discutés en regard des résultats Raman dans la sous-partie qui suit.

3.4. Discussion

Les nouvelles données de spectroscopie Raman acquises au cours de ce travail apportent de nombreuses informations par rapport à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature concernant UO₂.

En regard de l'ensemble des résultats obtenus, l'information la plus importante est la suivante : toutes les bandes évoluent différemment, et en particulier les trois bandes qui composent le triplet de défauts (LO, U1, U3). Ainsi, il n'est pas pertinent de traiter l'évolution globale du triplet : chaque bande doit être considérée indépendamment.

3.4.1. Comparaison entre *ex situ* et *in situ* à 25 °C

Pour discuter de ces résultats, la première question qui se pose est celle de la pertinence de la comparaison entre les deux conditions *ex situ* et *in situ*. Pour y répondre, les résultats obtenus à 25 °C dans ces deux conditions sont comparés sur la **Figure III-31** :

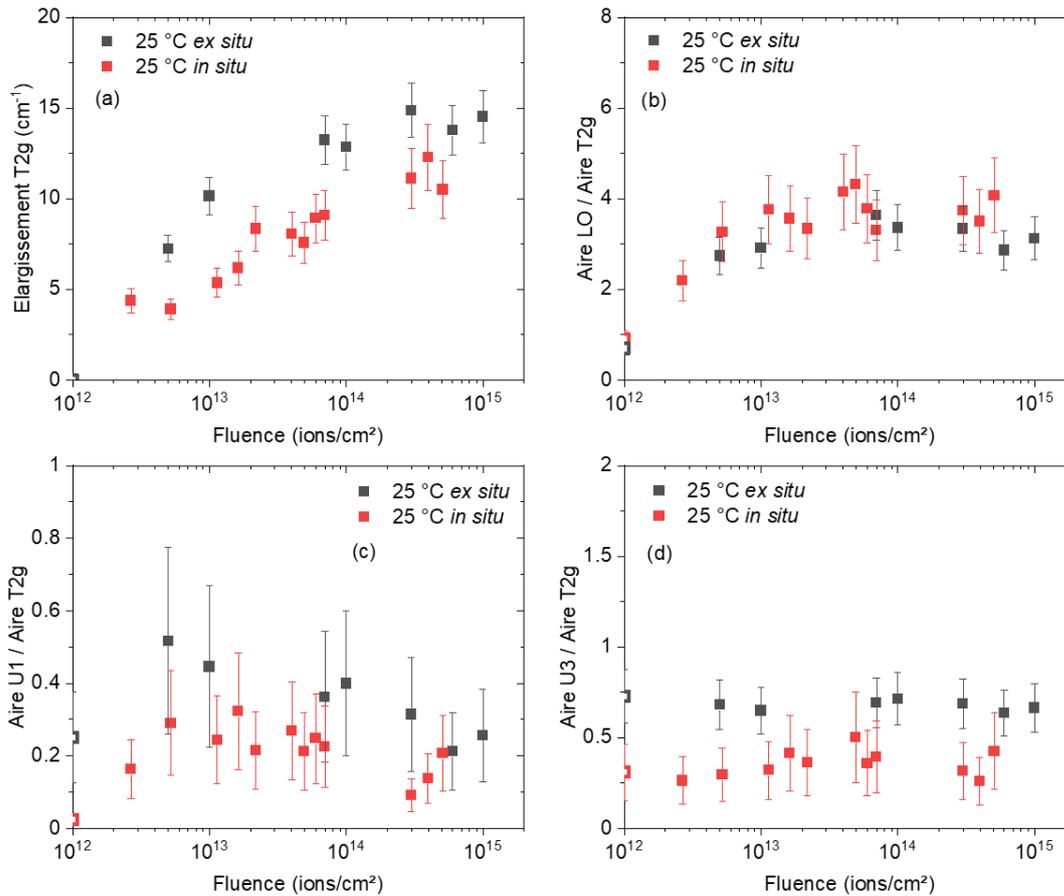


Figure III-31 : Évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ en fonction de la fluence, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g}, et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 après l'irradiation avec des ions Au 4 MeV à 25 °C en conditions d'acquisition Raman *ex situ* et *in situ*. Les symboles vides représentent les points à fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à 25 °C en condition *ex situ* ou *in situ*, respectivement.

Pour ce qui est de la bande T_{2g}, à fluence donnée une différence est observée sur les valeurs d'élargissement, elles sont plus élevées pour la condition *ex situ*. Cependant, la cinétique est similaire entre les deux conditions, avec une augmentation suivie d'une stabilisation de la largeur (pour un niveau de stabilisation proche entre les deux conditions en fin d'irradiation). En condition *ex situ*, il apparaît que la cinétique se stabilise plus tôt qu'en *in situ* (à partir de 7×10^{13} Au/cm²). Concernant la bande LO, l'évolution de son aire normalisée est identique entre les deux conditions. Pour la bande U1, il est plus difficile de les comparer en raison du fort impact de l'évolution de la ligne de base sur l'aire de la bande (cf. **Figure III-25**(b)). Cependant, la condition *ex situ* indique une diminution. Pour la bande U3, à une fluence donnée une différence est observée sur les valeurs d'aire normalisée, mais la cinétique est similaire entre les deux conditions.

En raison d'une meilleure statistique en cartographie *ex situ*, ainsi que pour s'affranchir de la variation de la ligne de base observée à 25 °C en *in situ*, les résultats *ex situ* à 25 °C seront utilisés dans la suite de la discussion.

3.4.2. Effet de la température d'irradiation et de recuit sur l'évolution des bandes du spectre Raman d' UO_2

L'effet de la température va être discuté successivement pour chaque bande, dont les résultats précédemment présentés, vont être regroupés. Les résultats du modèle (cf. **Figure III-29** et **Figure III-30**) seront utilisés pour discuter certaines bandes.

3.4.2.1. Effet de la température sur la bande T_{2g}

Dans la littérature, la bande T_{2g} (bande caractéristique des matériaux de structure fluorine) est associée à la vibration d'un groupement composé d'un atome d'uranium et des atomes d'oxygène qui l'entourent.

Le bilan des résultats sur l'élargissement de la bande T_{2g} est présenté sur la **Figure III-32** :

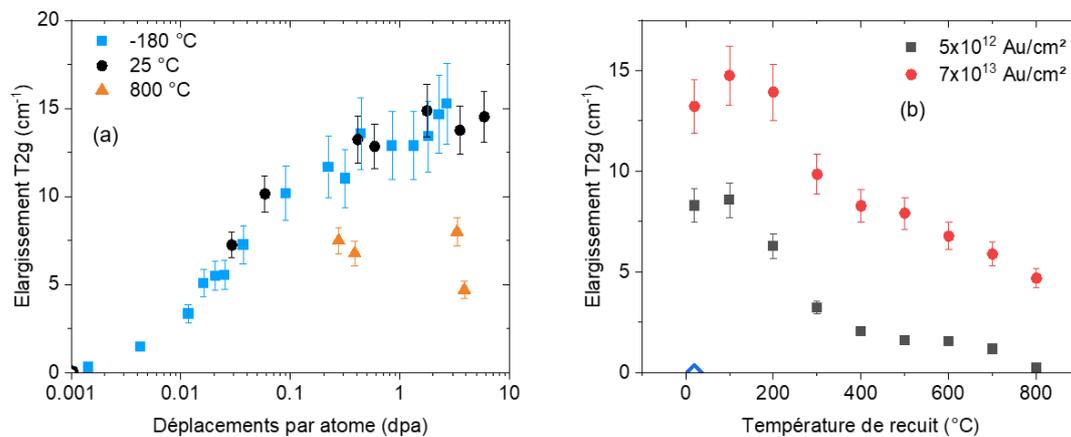


Figure III-32 : Bilan des résultats de ce travail sur l'élargissement de la bande T_{2g} concernant (a) les irradiations à différentes températures et (b) les recuits. Les symboles vides représentent les points à dpa / fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à -180 ou 25 °C, respectivement.

Les cinétiques d'endommagement montrent que la bande T_{2g} s'élargit avec l'irradiation. À -180 et 25 °C, l'évolution est très similaire, à l'exception d'une stabilisation à fluence élevée à 25 °C mais pas à -180 °C. À 800 °C, le niveau de stabilisation est significativement plus bas qu'à 25 °C, et une diminution est observée en fin d'irradiation. L'évolution de l'élargissement de la T_{2g} ressemble à l'évolution des concentrations en interstitiels d'oxygène dans le modèle (cf. **Figure III-29**) : une concentration plus élevée aux basses températures, qui se stabilise à 25 °C mais pas à -180 °C ; et une concentration plus faible et qui diminue à 800 °C (avec les recombinaisons / absorptions / annihilations plus importantes).

De plus, une microstructure pré-endommagée est affectée par la température, ceci se traduisant par un affinement de la T_{2g} à 200 et 600 °C. Ces deux paliers de température, identifiés pendant nos recuits, ont également été observés par Weber [41] via des caractérisations par DRX. L'auteur attribue ces valeurs à 200 °C et 600 °C aux interstitiels d'oxygène et aux lacunes d'uranium, respectivement [41]. De même, via des analyses de PAS (cf. Chapitre I, sous-partie 2.2.4.), M. Gérardin [58] a mis en évidence une diminution ou un changement de proportion des défauts lacunaires entre 25 et 600 °C. Il apparaît donc qu'au minimum un des deux paliers observés est soit lié à la mobilité de défauts lacunaires, soit à des défauts interstitiels (qui pourraient annihiler les défauts lacunaires).

Les calculs du modèle RT sur les recuits montrent que la diffusion des interstitiels d'oxygène est déjà importante à 25 °C. L'activation de la mobilité de ces derniers ne peut donc pas correspondre au palier observé à 200 °C. De plus, dans ce travail, les objets lacunaires sub-nanométriques ne montrent pas de différence significative dans leur évolution entre 25 et 800 °C en régime balistique. Il est donc peu probable que les paliers à 200 ou 600 °C soient liés aux lacunes d'uranium ou d'oxygène. Nous ne corroborons donc pas les attributions précédentes de Weber (interstitiels d'oxygène à 200 °C / lacunes d'uranium à 600 °C) [41]. En revenant à l'application du modèle aux recuits, la diminution de la concentration en défauts uranium débute à 300 °C (cf. **Figure III-30**), ce qui pourrait correspondre au palier observé expérimentalement vers 200 °C. Étant donné qu'il est peu probable que ce palier corresponde à l'activation de la diffusion des lacunes d'uranium, il pourrait être attribué aux interstitiels d'uranium. Le deuxième palier à 600 °C devrait correspondre à un autre type de défauts, potentiellement lacunaires [58,59].

Ainsi, l'évolution de la bande T_{2g} est probablement liée à celle des défauts ponctuels : il apparaît qu'elle donne une information globale sur les populations de défauts ponctuels dans UO_2 . D'après les irradiations aux différentes températures, elle pourrait être plus sensible aux interstitiels qu'aux lacunes.

3.4.2.2. Effet de la température sur la bande LO

Dans la littérature, la bande LO (qui correspond au mode longitudinal optique, normalement interdit en Raman mais qui apparaît avec une rupture de symétrie dans la structure cristalline) est attribuée à la vibration d'une liaison U – O.

Le bilan des résultats sur l'aire normalisée de la bande LO est présenté sur la **Figure III-33** :

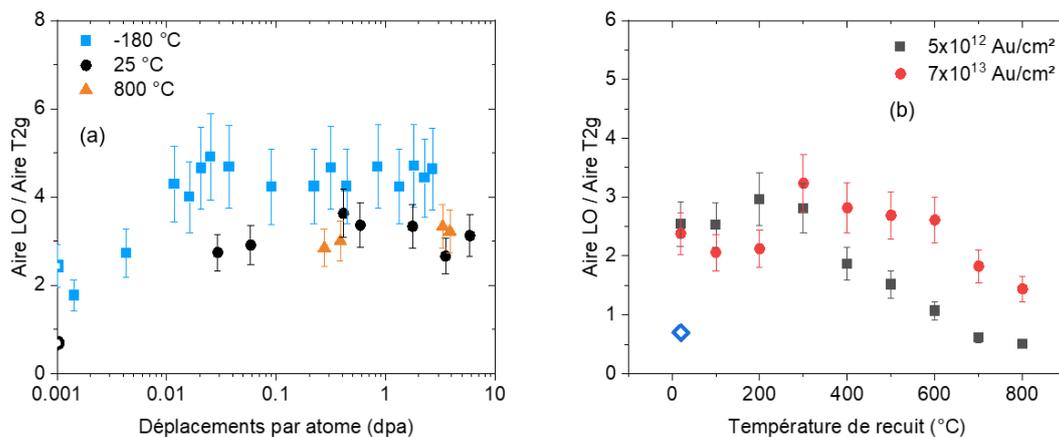


Figure III-33 : Bilan des résultats de ce travail sur l'aire normalisée de la bande LO concernant (a) les irradiations à différentes températures et (b) les recuits. Les symboles vides représentent les points à dpa / fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à -180 ou 25 °C, respectivement.

Les résultats montrent qu'à toutes les températures elle augmente puis se stabilise rapidement en fluence, avec un niveau de stabilisation similaire à 25 et 800 °C. En revanche, à -180 °C, en raison de l'effet de résonance (cf. **Figure III-25(a)**), il n'est pas possible de directement comparer les valeurs avec celles à 25 et 800 °C. Contrairement à la bande T_{2g} , il est notable que l'évolution de la bande LO ne ressemble à aucune évolution de concentration en monomère proposée par le modèle (cf. **Figure III-29**). La comparaison entre son évolution et celle des objets lacunaires sub-nanométriques révèle des similarités, comme montré sur la **Figure III-34** :

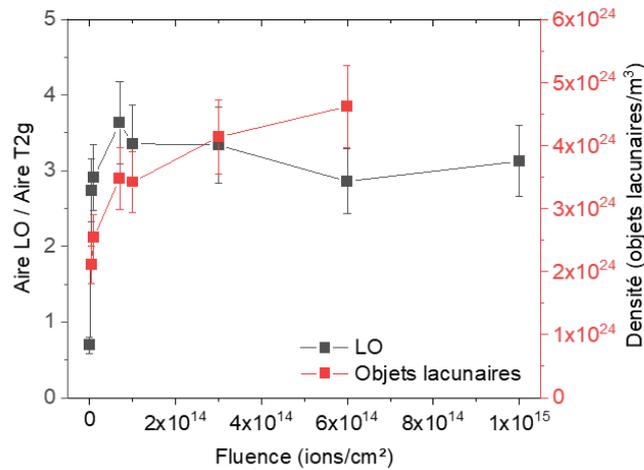


Figure III-34 : Évolution de l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande LO, comparée avec l'évolution de la densité d'objets lacunaires sub-nanométriques, dans UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à 25 °C.

En effet, les deux cinétiques montrent une augmentation suivie d'une stabilisation, bien que la stabilisation des objets lacunaires semble se produire plus tard en fluence que celle de l'aire normalisée de la bande LO.

Concernant les recuits, il apparaît que les deux niveaux d'endommagement évoluent différemment (contrairement à la bande T_{2g}). Le niveau d'endommagement plus faible (situé dans la phase d'augmentation de la densité d'objets lacunaires) voit son aire normalisée diminuer dès 300 °C, tandis que le niveau d'endommagement plus élevé (situé au début de la saturation de la densité d'objets lacunaires) voit son aire normalisée diminuer à partir de 600 °C. Il est possible que, dans le cas du niveau d'endommagement faible, il y ait plus de lacunes isolées disponibles pouvant être annihilées par des interstitiels dont la diffusion s'activerait à 300 °C (donc interstitiels d'uranium, d'après ce qui a été discuté pour la bande T_{2g}). À l'inverse, dans le cas du niveau d'endommagement élevé, plus de lacunes se sont probablement déjà regroupées en petits amas par accumulation locale, laissant moins de lacunes isolées pour être annihilées par les interstitiels. Le palier à 600 °C est peut-être lié à ces objets lacunaires plus grands (tels que des défauts de Schottky [117]).

Il apparaît donc que la bande LO pourrait être liée aux défauts lacunaires, bien qu'il ne soit pas possible à ce stade de déterminer le type d'objets lacunaires en question.

3.4.2.3. Effet de la température sur la bande U1

Dans la littérature, la bande U1 n'est toujours pas précisément attribuée. Guimbretière *et al.* [60] l'avaient d'abord attribuée à des défauts de sous-stœchiométrie, avant qu'il ne soit suggéré dans l'étude suivante de Desgranges *et al.* [118] qu'elle pouvait correspondre au polyèdre de coordination U³⁺. Plusieurs études d'autres auteurs [119–121] montrent que la bande U1 s'intensifie avec l'introduction de dopants métalliques chargés 2+ ou 3+, les auteurs suggèrent donc que cette bande est liée aux lacunes d'oxygène. En effet, ils suggèrent que les dopants 2+ (respectivement 3+) se substituent aux U⁴⁺ dans la structure cristalline, et qu'en compensation des lacunes O²⁺ (respectivement O⁺) se créent pour préserver la neutralité électrique du matériau.

Le bilan des résultats sur l'aire normalisée de la bande U1 est présenté sur la **Figure III-35** :

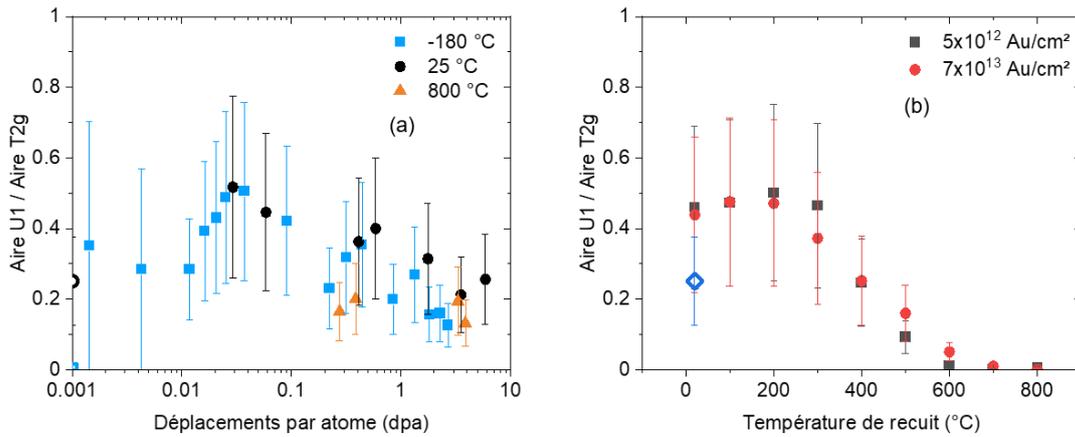


Figure III-35 : Bilan des résultats de ce travail sur l'aire normalisée de la bande U1 concernant (a) les irradiations à différentes températures et (b) les recuits. Les symboles vides représentent les points à dpa / fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à -180 ou 25 °C, respectivement.

Les résultats à -180 et 25 °C montrent qu'une légère augmentation a lieu aux basses fluences, suivie par une faible diminution. À 800 °C, cette bande n'est presque pas observable. Concernant les travaux de recuits, l'aire normalisée de la bande U1 commence à diminuer à partir de 200 – 300 °C, c'est-à-dire pour le même palier que celui observé pour la bande T_{2g}, et elle n'est plus observable au-delà de 600 °C.

Pour discuter de la nature de cette bande, l'évolution de son aire normalisée est comparée à la cinétique d'évolution de la densité de boucles de dislocation, à 25 °C, sur la **Figure III-36** :

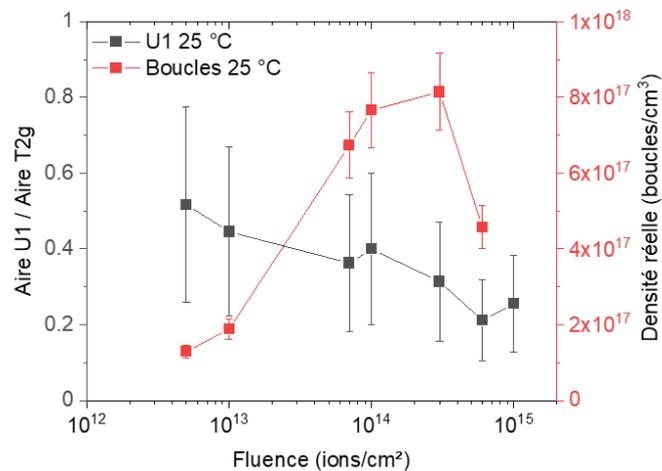


Figure III-36 : Évolution de l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande U1, comparée avec l'évolution de la densité de boucles de dislocation, dans UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à 25 °C.

Il est intéressant de constater que la diminution de l'aire normalisée de la bande U1 semble correspondre à l'augmentation de la densité de boucles. De ce fait, sa diminution pourrait être associée à une concentration en défauts qui diminue avec la nucléation de boucles. Étant donné la nature interstitielle des boucles dans UO_2 [68], il est possible que la bande U1 soit donc liée à des interstitiels. Ceci est en bon accord avec l'irradiation à 800 °C et les recuits au-delà de 600 °C pour lesquels la bande U1 n'est plus ou presque plus observable. En effet, pour l'irradiation à 800 °C, les résultats expérimentaux montrent des boucles plus grandes, et le modèle indique que la diffusion des défauts ponctuels induit la diminution des concentrations en interstitiels d'uranium et d'oxygène. Ces derniers sont absorbés par les boucles ou se regroupent pour en former de nouvelles. Concernant les recuits, nous pensons qu'à 200 °C la diffusion des interstitiels d'uranium est activée, et qu'avec l'augmentation de température la quasi-totalité d'entre eux sont absorbés par des boucles, en forment de nouvelles ou s'annihilent avec les lacunes et aux surfaces libres.

Il faut quand même souligner que cette interprétation est contradictoire avec les résultats du modèle (cf. **Figure III-29**), qui ne prédit pas de diminution de la concentration en interstitiels d'uranium à 25 °C. Cependant, le modèle n'intègre aucune géométrie de l'échantillon dans ses calculs : il ne prend pas en compte la formation de boucles qui se produit par l'accumulation locale d'interstitiels dans la microstructure. Ce phénomène est pourtant possible à 25 °C. En effet, même si des recombinaisons et annihilations de défauts ont lieu à cette température, il est probable que la création continue de défauts par l'irradiation soit trop importante (par rapport à la disparition des monomères), et ainsi qu'elle induise leur accumulation dans l'échantillon. Dans le modèle RT, ce phénomène de formation de boucles par accumulation n'est pas défini et donc pas pris en compte. Son impact sur la création de boucles est caché dans le terme de nucléation de boucles dans la cascade (ϵ). Étant donné que ce terme est lui-même décorrélié des concentrations en défauts dans le modèle, il ne fait donc pas diminuer la concentration en interstitiels. De ce fait, bien que le modèle ne l'indique pas, il est possible qu'en réalité la concentration en interstitiels isolés diminue en raison des interstitiels accumulés localement qui forment des boucles.

Par ailleurs, dans les échantillons d' UO_2 dopés, la forte intensité de la bande U1 est associée à la formation de lacunes d'oxygène, ce qui est contradictoire avec notre raisonnement. L'étude réalisée par Mohun *et al.* [122] sur de l' UO_2 irradié aux électrons semble également contredire cette interprétation de la littérature : le triplet de défauts (U1, LO et U3) semble apparaître à partir d'un seuil d'énergie, lié à la formation de défauts dans le sous réseau uranium. Par ailleurs, Vathonne *et al.* [123], via des calculs de DFT+U, ont déterminé que dans UO_2 les interstitiels d'uranium sont plus stables sous la forme U_i^{3+} que U_i^{4+} . Dès lors, en lien avec les résultats de ce travail, il est raisonnable de penser que le signal intense observé pour la bande U1 dans les travaux sur l' UO_2 dopé ne correspond pas aux lacunes d'oxygène, mais plutôt à des dopants métalliques dont l'état de charge est le même que les interstitiels d'uranium, à savoir 3+. Nous pensons donc que la bande U1 correspond aux interstitiels d'uranium chargés 3+.

3.4.2.4. Effet de la température sur la bande U3

Dans la littérature, la bande U3 n'est également pas précisément attribuée aujourd'hui. En lien avec ce que ces mêmes auteurs proposaient pour la bande U1, Guimbretière *et al.* [60] l'avaient dans un premier temps attribuée à des défauts de sur-stœchiométrie, avant qu'il soit suggéré dans l'étude suivante de Desgranges *et al.* [118] qu'elle pouvait correspondre au polyèdre de coordination U^{5+} . Les mêmes auteurs l'associent aussi à la formation de phases U_4O_9 dans une couche oxydée en surface d' UO_2 [118].

Le bilan des résultats sur l'aire normalisée de la bande U3 est présenté sur la **Figure III-37** :

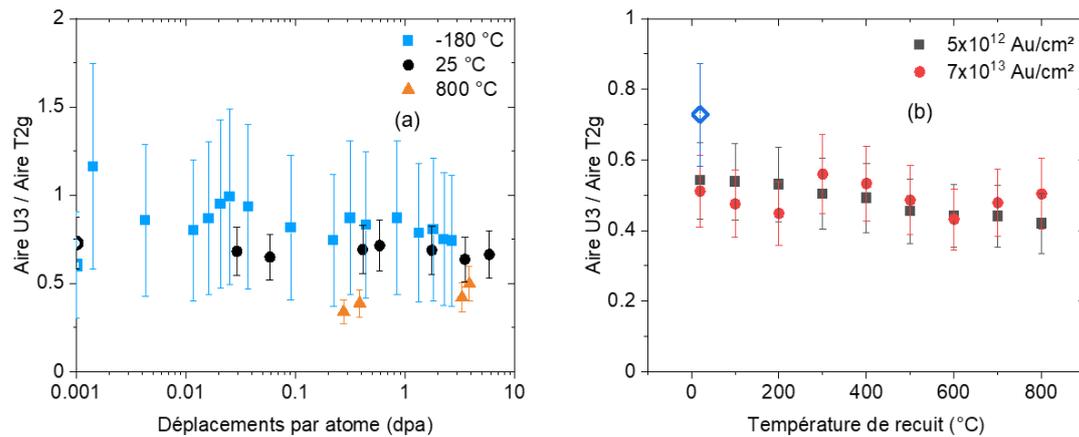


Figure III-37 : Bilan des résultats de ce travail sur l'aire normalisée de la bande U3 concernant (a) les irradiations à différentes températures et (b) les recuits. Les symboles vides représentent les points à dpa / fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à -180 ou 25 °C, respectivement.

Les résultats de cette étude ne permettent pas de conclure sur la nature précise de cette bande. Cependant, il est notable qu'ici ni la température d'irradiation (entre -180 et 800 °C), ni la température de recuit (jusqu'à 800 °C) ne semblent avoir d'effet sur l'évolution de cette bande. D'après nos expériences précédentes, cette bande n'évolue pas ou peu avec l'irradiation, et sa valeur initiale varie selon les échantillons, elle semble dépendre de sa préparation et de son stockage (oxydation en surface).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la température pendant l'irradiation et au cours de recuits sur des échantillons pré-endommagés d' UO_2 a été étudié. Des caractérisations *in situ* / *ex situ* par MET et spectroscopie Raman ont été réalisées dans des lames minces ou disques d' UO_2 irradiés avec des ions de basse énergie (favorisant de l'endommagement balistique) à plusieurs températures. Un modèle Rate Theory a été utilisé pour étudier l'évolution des boucles de dislocation et des concentrations en monomères avec l'irradiation, afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents et l'impact de la température.

Le modèle Rate Theory présente un compromis satisfaisant entre six séries de données expérimentales *in situ* sur les boucles de dislocation, ajustées ensemble avec le même jeu de paramètres. Il propose également des évolutions de concentrations en monomères, qui ont aidé à comprendre l'évolution des boucles de dislocation dans les disques irradiés, ou encore l'évolution des bandes du spectre Raman d' UO_2 .

L'irradiation avec des ions Xe 0,39 MeV ou Au 4 MeV, dans le régime balistique, induit la création de défauts ponctuels, à savoir des lacunes et interstitiels d'oxygène / d'uranium. Ces petits défauts peuvent se regrouper en amas et former des défauts étendus, tels que des boucles de dislocation de nature interstitielle [68] ou des objets lacunaires sub-nanométriques.

Concernant l'évolution des boucles de dislocation, à -180 et 25 °C, une nucléation continue de petites boucles de dislocation (dont le diamètre est compris entre 1 et 6 nm) a lieu. Cette nucléation se produit majoritairement dans la cascade de collisions, mais il est probable qu'une partie des boucles se forment par accumulation locale d'interstitiels dans la microstructure. Avec l'irradiation, la densité de boucles augmente jusqu'à un certain niveau de saturation, qui dépend de la température, et un recouvrement géométrique des boucles dans l'échantillon a lieu. Dès lors, l'interaction des boucles provoque leur grossissement, vraisemblablement par des effets de coalescence. À partir d'un certain niveau d'endommagement, les boucles se transforment donc en lignes de dislocation (phénomène non observé pour les niveaux d'endommagement finaux atteints dans cette étude).

À 25 °C, il apparaît que les interstitiels d'oxygène diffusent plus rapidement. Cette mobilité est suffisante pour induire une diminution significative de la quantité d'interstitiels d'oxygène disponibles pour former des nouvelles boucles. En effet, ces derniers peuvent se recombiner avec les lacunes, s'annihiler aux surfaces libres ou être absorbés par des boucles. De ce fait, dans les lames minces directement irradiées, la densité de boucles est plus basse et leur taille est légèrement plus grande à 25 °C par rapport à -180 °C, tout au long de l'irradiation. Cette mobilité à 25 °C induit donc également un effet de surface non négligeable (présence d'une zone dénudée en boucles en bord de lame). Le même effet, induit par la diffusion des interstitiels d'oxygène, est observé dans la zone proche de la surface des disques irradiés à 7×10^{13} Au/cm². En effet, une densité plus basse est retrouvée à 25 °C par rapport à -180 °C, alors que sur le reste de la profondeur, les valeurs de densité et de taille sont similaires. Ces valeurs similaires peuvent s'expliquer grâce au modèle Rate Theory. Ce dernier indique que ce niveau d'endommagement est situé sur une partie de la cinétique où les valeurs de densité sont très proches entre les deux températures. Néanmoins, à 25 °C, ce niveau d'endommagement correspond au début de la phase de saturation (la valeur maximale de densité est donc atteinte). À -180 °C, ce niveau d'endommagement correspond toujours à une phase de nucléation (la densité continue d'augmenter).

Contrairement aux deux autres températures, à 600 °C, les boucles se créent majoritairement en dehors de la cascade de collisions, par diffusion d'interstitiels qui se regroupent pour former des boucles. Après une phase de nucléation observée pour des niveaux d'endommagement plus faibles qu'à -180 ou 25 °C, un important grossissement des boucles se produit, résultant de l'absorption d'amas d'interstitiels. Cette phase de grossissement s'accompagne d'une diminution de la densité.

Enfin, à 800 °C, le modèle RT prévoit également une cinétique d'évolution des boucles plus rapide en dpa qu'à 25 et -180 °C. Ainsi, à la fluence de 7×10^{13} Au/cm², et cela sur l'ensemble de la zone irradiée, une diminution importante de la densité (environ 10 fois inférieure) et un grossissement important des boucles (avec un diamètre moyen entre 3 et 4 fois supérieur) sont observés par rapport à -180 et 25 °C. En fin de zone d'irradiation, les boucles sont plus petites et plus nombreuses que dans le reste de la zone irradiée.

Des différences notables sont aussi mises en évidence entre les lames minces directement irradiées et les lames minces prélevées dans les disques irradiés. La densité de boucles est environ 10 fois supérieure dans les disques par rapport aux lames minces irradiées. Ceci peut s'expliquer potentiellement par une différence d'énergie entre les ions utilisés. Les pertes d'énergie électronique plus importantes des ions Au 4 MeV (utilisés ici dans les disques) peuvent agir sur la diffusion des défauts ponctuels et induire une plus grande agrégation de ces derniers (surtout dans la région proche de la surface). À noter que ces pertes d'énergie électronique sont peut-être responsables des lignes très enchevêtrées observées dans la zone très proche de la surface (environ 50 nm de profondeur) du disque irradié à la plus haute fluence (6×10^{14} Au/cm²). Un effet de géométrie des échantillons peut également expliquer les résultats. En effet, les simulations par CMDC déterminent que pour une irradiation avec des ions Au 4 MeV dans UO₂, environ 5 fois plus de sous-cascades se créent dans le cas des massifs par rapport aux lames minces [116].

Des objets lacunaires sub-nanométriques, d'une taille apparente d'environ 0,5 nm, sont également formés par l'irradiation. Leur densité augmente rapidement avec la fluence jusqu'à atteindre une saturation. Aucun grossissement n'a été observé. La température d'irradiation, entre -180 et 800 °C, ne semble pas avoir d'effet sur leur évolution, hormis dans la zone proche de la surface, où à 800 °C, légèrement plus d'objets lacunaires se sont formés que dans le reste de la zone irradiée. Il est probable que ceci soit dû à l'annihilation importante d'interstitiels à la surface du disque, en raison de leur diffusion plus élevée à cette température. L'évolution de ces objets semble être majoritairement pilotée par des effets balistiques, avec une densité qui apparaît plus élevée dans la zone avec le maximum de dpa induits par l'irradiation.

Les résultats de spectroscopie Raman de ce travail apportent de nouveaux éléments d'interprétation sur la nature des bandes du spectre Raman d'UO₂ qui évoluent avec l'irradiation et la température, ainsi que sur la mobilité de certains défauts ponctuels.

Les travaux de recuits et les évolutions de concentrations en monomères proposées par le modèle Rate Theory permettent d'identifier d'éventuels paliers de température sur la mobilité de certains défauts ponctuels. En l'occurrence, il apparaît que les interstitiels d'oxygène diffusent à température ambiante, tandis que la diffusion des interstitiels d'uranium est activée vers 200 – 300 °C. Ces interprétations s'opposent aux travaux précédents de la littérature qui suggéraient une mobilité des interstitiels d'uranium dès -196 °C, ainsi que l'activation de la diffusion des interstitiels d'oxygène à 200 °C [41–44]. Un second palier, observé à 600 °C, pourrait être associé à un autre type de défaut, peut-être à un type de défaut lacunaire plus grand que la mono-lacune, mais il est impossible de conclure.

La bande T_{2g} donne probablement une information globale sur les populations de défauts ponctuels. Son évolution sous irradiation aux différentes températures pourrait indiquer qu'elle serait plus sensible aux interstitiels qu'aux lacunes.

La bande LO pourrait être influencée par la présence de défauts lacunaires, en raison de son évolution sous irradiation qui est similaire à celle des objets lacunaires sub-nanométriques observés dans ce travail.

La bande U1 pourrait être liée aux interstitiels d'uranium chargés 3+. Sa diminution sous irradiation semble correspondre à la diminution de la concentration en interstitiels avec l'augmentation de la densité de boucles. Cette interprétation est aussi cohérente avec les calculs de DFT+U, qui déterminent que

l'état de charge $3+$ est plus stable que $4+$ pour l'interstitiel d'uranium [123]. Enfin, elle est en bon accord avec les travaux dans UO_2 dopé avec des éléments métalliques chargés $3+$, où la bande U1 est très intense [119–121].

Les résultats de cette étude ne permettent pas de conclure sur la bande U3 dans le régime balistique. Ni la température d'irradiation, ni la température de recuit ne semblent avoir d'effet sur cette bande.

À présent que les paramètres du modèle Rate Theory ont été fixés pour ajuster les pertes d'énergie balistique, il est possible de s'intéresser à l'effet des pertes d'énergie électronique. Ainsi, les paramètres vont être modifiés un à un pour ajuster les différentes séries de données obtenues à différentes températures dans le cas du couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique. L'impact de leur modification permettra d'apporter des éléments de compréhension de l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement balistique dans UO_2 .

Ainsi, le chapitre IV présentera les résultats expérimentaux et les simulations du modèle Rate Theory concernant l'effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 .

Chapitre IV : Effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2

Ce quatrième chapitre a pour objectif de présenter puis discuter les résultats concernant le rôle de la température d'irradiation sur l'effet couplé entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 .

D'abord, les données acquises par microscopie électronique en transmission (MET) seront présentées, avec dans un premier temps les résultats des irradiations à JANNuS Orsay suivies de manière *in situ*, puis dans un second temps les résultats des irradiations à JANNuS Saclay caractérisées de manière *ex situ*. Dans cette partie, des données quantitatives sur les boucles de dislocation seront principalement présentées. Afin de déterminer quels mécanismes sont mis en jeu par les pertes d'énergie électronique, les paramètres précédemment établis du modèle Rate Theory seront modifiés pour ajuster les données obtenues sur le couplage entre les pertes d'énergie.

Ensuite, les acquisitions par spectroscopie Raman issues des irradiations à JANNuS Saclay seront présentées, avec d'une part les cinétiques *in situ* établies pendant les irradiations, et d'autre part les cartographies *ex situ* acquises après les irradiations. Ces résultats seront discutés en regard des interprétations sur la nature des bandes du spectre Raman d' UO_2 proposées dans le chapitre III.

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 . Pour ce faire, des irradiations aux ions, sur des lames minces ou des disques massifs, ont été réalisées en :

- Simple faisceau avec des ions dont la contribution électronique est prédominante mais avec également une légère contribution balistique, entre lesquelles un couplage est à prendre en compte ;
- Double faisceau simultané avec des ions de basse énergie (favorisant une contribution balistique) et des ions de haute énergie (favorisant une contribution électronique).

De la même manière que pour le chapitre III, les résultats expérimentaux obtenus sur l'effet couplé des pertes d'énergie vont être présentés successivement en fonction de l'outil et du mode de caractérisation (MET / Raman, *in situ* ou *ex situ*). Les appellations en Séries A, B, C et D telles que définies dans le chapitre III (cf. Chapitre III, **Figure III-1**) seront utilisées. Les irradiations et caractérisations concernées sont données dans le **Tableau IV-1** (pour le détail des conditions d'irradiation, cf. Chapitre II, **Tableau II-1** et **Tableau II-2**) :

Tableau IV-1 : Bilan des irradiations simple ou double faisceau simultané favorisant des pertes d'énergie balistique et/ou électronique présentées dans ce chapitre. Le rapport de flux entre les ions de haute et basse énergie est de 2 pour toutes les irradiations en double faisceau simultané.

Série	Pertes d'énergie balistique	Pertes d'énergie électronique	Températures
A (MET <i>in situ</i>)	Si 6 MeV		-180 °C (ce travail), 25 °C [100]
	Xe 0,39 MeV	Si 6 MeV	
B (MET <i>ex situ</i>)	Au 4 MeV	Fe 27 MeV	25, 800 °C (ce travail)
C (Raman <i>in situ</i>)			-180, 25 °C (ce travail)
D (Raman <i>ex situ</i>)			800 °C (ce travail)

2. Etude par Microscopie Electronique en Transmission

Comme pour l'effet de la température d'irradiation sur le dommage balistique (Chapitre III), l'effet du couplage entre les pertes d'énergie a été étudié par MET via l'irradiation de lames minces (suivies par MET *in situ*, Série A) et de disques (observés par MET *ex situ* après prélèvement par FIB, Série B). Les résultats associés à chacune de ces conditions vont être présentés dans les sous-parties qui suivent, puis discutés en lien avec ceux du modèle RT. Les paramètres du modèle, tels qu'ajustés pour les pertes d'énergie balistique, ont été modifiés un à un, afin d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu lors du couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique.

2.1. Etude *in situ* du couplage à -180 et 25 °C (Série A)

Pour étudier l'effet couplé entre les pertes d'énergie de manière *in situ* dans des lames minces, des irradiations en simple et double faisceau simultané ont été réalisées. Les données expérimentales présentées dans cette première sous-partie sont issues de la Série A (cf. Chapitre III, **Figure III-1**).

Dans le cas du double faisceau, les ions Xe 0,39 MeV ont été utilisés à nouveau afin de garder la même référence balistique pour la comparaison entre l'effet balistique seul et l'effet couplé. Pour la contribution électronique, des ions Si 6 MeV ont été utilisés (dont le niveau de pertes d'énergie électronique est le plus élevé parmi les ions disponibles sur la plateforme JANNuS Orsay).

Cependant, les ions Si 6 MeV ont une légère contribution balistique, et un effet de couplage entre leurs pertes d'énergie est donc à prendre en compte. C'est pourquoi une irradiation en simple faisceau avec des ions Si 6 MeV a été également réalisée, avant de réaliser l'irradiation en double faisceau. En plus d'étudier l'effet du couplage entre les pertes d'énergie des ions Si, cette irradiation permettait aussi de déterminer la fluence (ou le niveau d'endommagement) à partir de laquelle cet effet de couplage devient non-négligeable, afin d'éviter une représentation erronée de l'effet de la contribution électronique du Si sur les dommages balistiques causés par le Xe dans le cas du double faisceau.

2.1.1. Effet du couplage sur les boucles de dislocation à -180 °C

2.1.1.1. Irradiation en simple faisceau avec des ions Si 6 MeV

Une irradiation en simple faisceau avec des ions Si 6 MeV a été réalisée à -180 °C dans une lame mince d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Orsay et suivie par MET *in situ*. L'évolution de la microstructure d'UO₂ avec l'augmentation de la fluence (ou le niveau de dpa correspondant) est montrée sur la **Figure IV-1** :

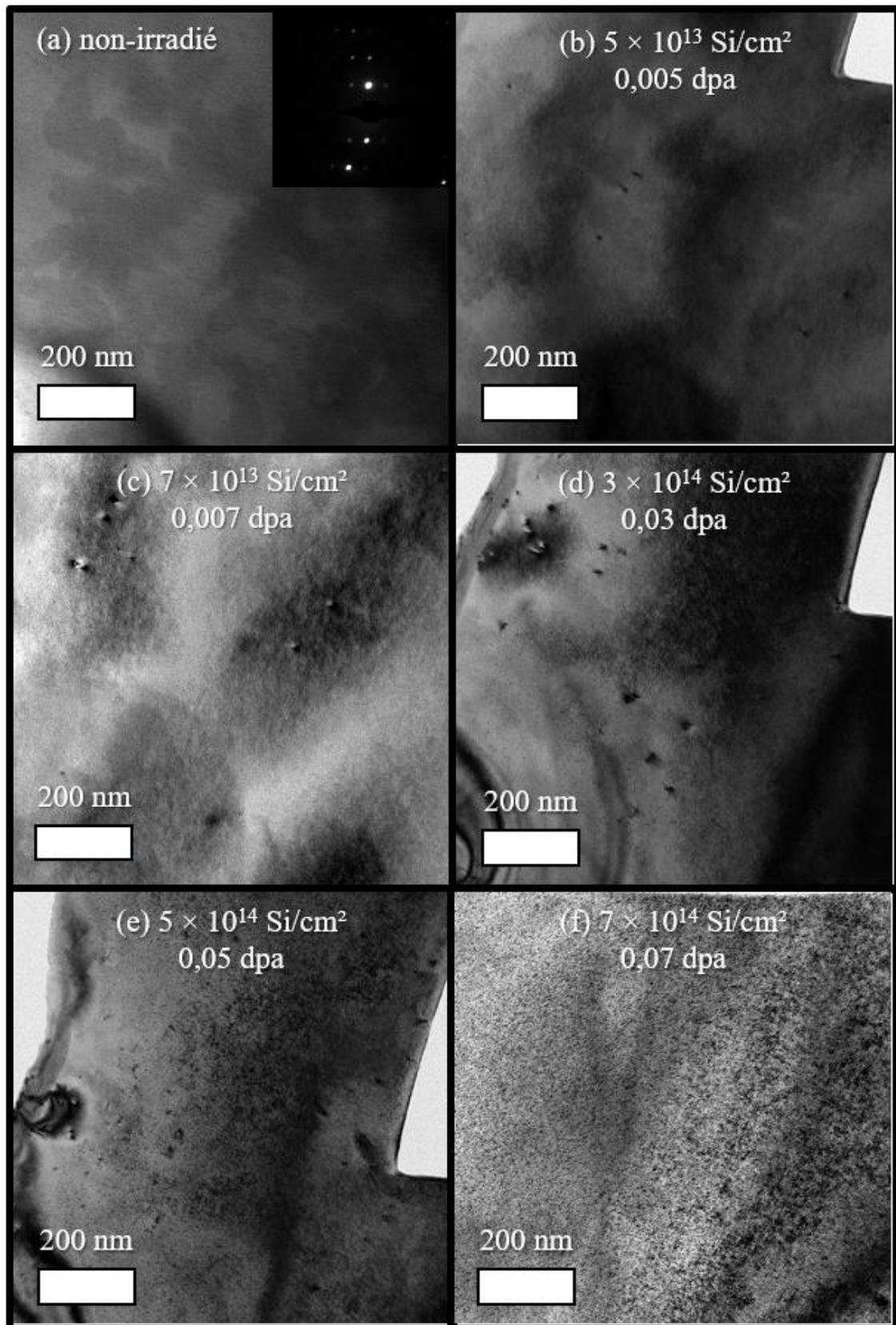


Figure IV-1 : Images MET en champ clair d' UO_2 (a) non irradié et irradié à -180°C avec des ions Si 6 MeV à (b) 5×10^{13} , (c) 7×10^{13} , (d) 3×10^{14} , (e) 5×10^{14} et (f) $7 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$. L'encadré montre le cliché de diffraction ($g = 220$).

Avant l'irradiation, l'échantillon ne présente pas de défauts étendus à l'échelle du MET (**Figure IV-1(a)**). Aux basses fluences, seules quelques boucles de dislocation (d'une taille de quelques nanomètres) sont visibles dans les zones les plus fines (< 50 nm d'épaisseur) de l'échantillon (**Figure IV-1(b-c)**). À partir de 3×10^{14} Si/cm², de très petites boucles sont également visibles dans les zones les plus épaisses (environ 150 nm d'épaisseur) de l'échantillon (**Figure IV-1(d)**). Au-delà de cette fluence, leur nombre augmente avec l'irradiation (**Figure IV-1(e-f)**).

À partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées. En raison du faible nombre de boucles observées aux deux premières fluences (< 30 boucles), elles ne sont pas représentées dans la distribution des diamètres des boucles, afin d'éviter une représentation non statistique de leur taille. La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées en fonction des dpa moyens sur l'épaisseur de l'échantillon sur la **Figure IV-2** :

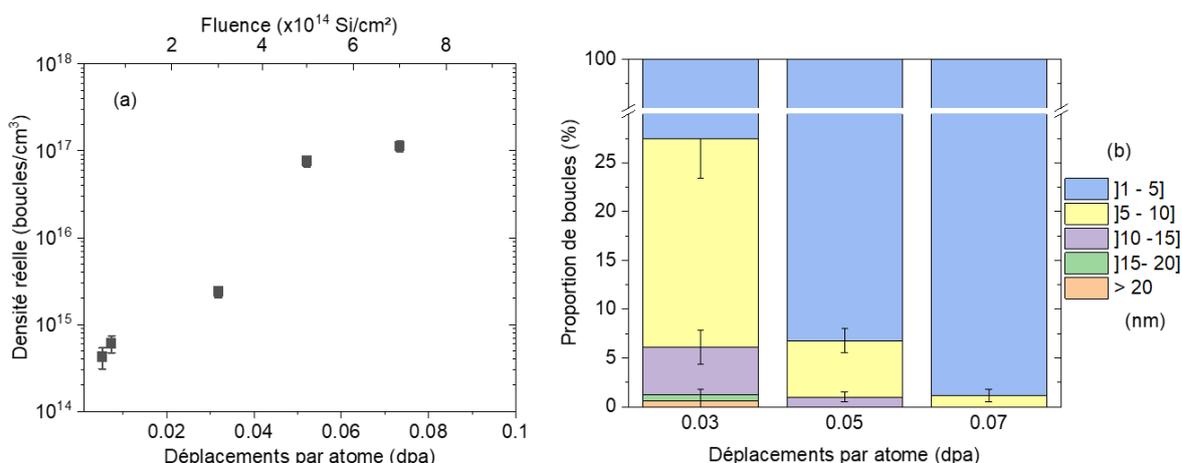


Figure IV-2 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) la distribution des diamètres des boucles de dislocation en fonction des dpa induits par l'irradiation avec des ions Si 6 MeV à -180 °C ($g = 220$).

La densité de boucles reste faible ($< 10^{15}$ boucles/cm³) aux deux premiers niveaux d'endommagement. À 0,03 dpa, elle augmente jusqu'à $(2,4 \pm 0,4) \times 10^{15}$ boucles/cm³ en raison des petites boucles qui ont commencé à se former (ou à être visibles à l'échelle du MET) dans les zones plus épaisses de l'échantillon. Entre 0,03 et 0,05 dpa, la densité de boucles augmente de manière importante, atteignant une valeur de $(7,6 \pm 1,0) \times 10^{16}$ boucles/cm³, et continue à augmenter jusqu'à la fin de l'irradiation ($(1,1 \pm 0,2) \times 10^{17}$ boucles/cm³). En ce qui concerne la distribution des diamètres des boucles, à 0,03 dpa, des boucles plus grandes sont observées, avec des tailles comprises entre 5 et 20 nm. Elles sont formées depuis le début de l'irradiation dans les zones les plus minces de l'échantillon. À partir de 0,05 dpa, la proportion de ces boucles diminue en raison du grand nombre de boucles plus petites qui se forment dans les zones plus épaisses. À 0,07 dpa, la proportion de ces petites boucles représente la majorité des boucles observées $98,8 \pm 8,7$ %. Avec l'apparition des boucles plus petites, le diamètre moyen diminue avec l'irradiation (de $4,7 \pm 1,5$ à $2,0 \pm 0,8$ nm, cf. **Figure IV-6(b)**). Le nombre de boucles générées par les ions Si deviendra donc non-négligeable pour l'irradiation en double faisceau entre 0,03 et 0,05 dpa Si.

2.1.1.2. Irradiation en double faisceau simultané avec des ions Xe & Si

Une irradiation en double faisceau simultané avec des ions Xe 0,39 MeV & Si 6 MeV a été réalisée à -180 °C dans une lame mince d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Orsay et suivie par MET *in situ*. L'évolution de la microstructure d'UO₂ avec l'augmentation de la fluence Xe (ou le niveau de dpa correspondant, avec la somme entre les dpa des ions Xe et Si) est montrée sur la **Figure IV-3** :

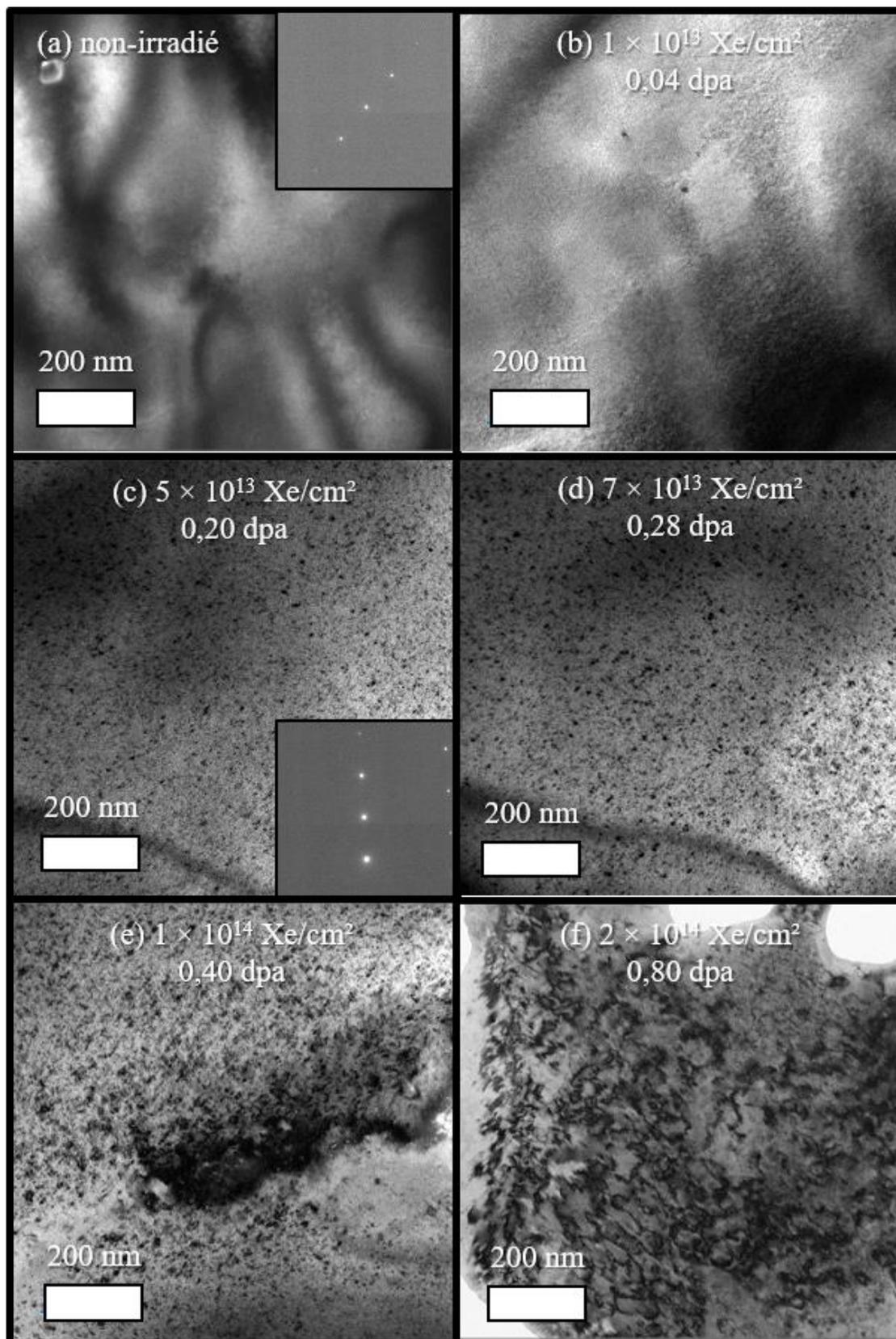


Figure IV-3 : Images MET en champ clair d'UO₂ (a) non irradié et irradié à -180 °C simultanément avec des ions Xe & Si à (b) 1×10^{13} , (c) 5×10^{13} , (d) 7×10^{14} , (e) 1×10^{14} et (f) 2×10^{14} Xe/cm². L'encadré montre le cliché de diffraction ($g = 220$). Les valeurs de dpa Xe et Si sont additionnées. Le rapport de flux Si/Xe a été fixé à 2,0 pendant toute l'irradiation.

Avant l'irradiation, l'échantillon ne présente pas de défauts étendus à l'échelle du MET (**Figure IV-3(a)**). Le suivi vidéo montre l'apparition de boucles de dislocation dès le début de l'irradiation. À 1×10^{13} Xe/cm², un certain nombre de boucles de dislocation avec une taille de quelques nanomètres sont ainsi déjà formées (**Figure IV-3(b)**). À partir de 5×10^{13} Xe/cm², de nombreuses boucles de dislocation continuent de se former (**Figure IV-3(c)**). Au fur et à mesure que l'irradiation progresse, le nombre de boucles augmente (**Figure IV-3(d-e)**). À la fluence d'irradiation finale de 2×10^{14} Xe/cm², des boucles de dislocation commencent à se transformer en un réseau de lignes enchevêtrées, avec la présence résiduelle de grandes boucles qui ne se sont pas encore transformées en lignes (**Figure IV-3(f)**). L'apparition des premières lignes a été observée expérimentalement par suivi vidéo sur site à environ $1,6 \times 10^{14}$ Xe/cm² (ou 0,65 dpa), ce qui indique que la transformation des boucles en lignes se déroule rapidement en fluence entre $1,6 \times 10^{14}$ et 2×10^{14} Xe/cm² (même si elle n'est peut-être pas totalement finie à cette dernière fluence).

À partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées. La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées en fonction des dpa moyens sur l'épaisseur de l'échantillon sur la **Figure IV-4** :

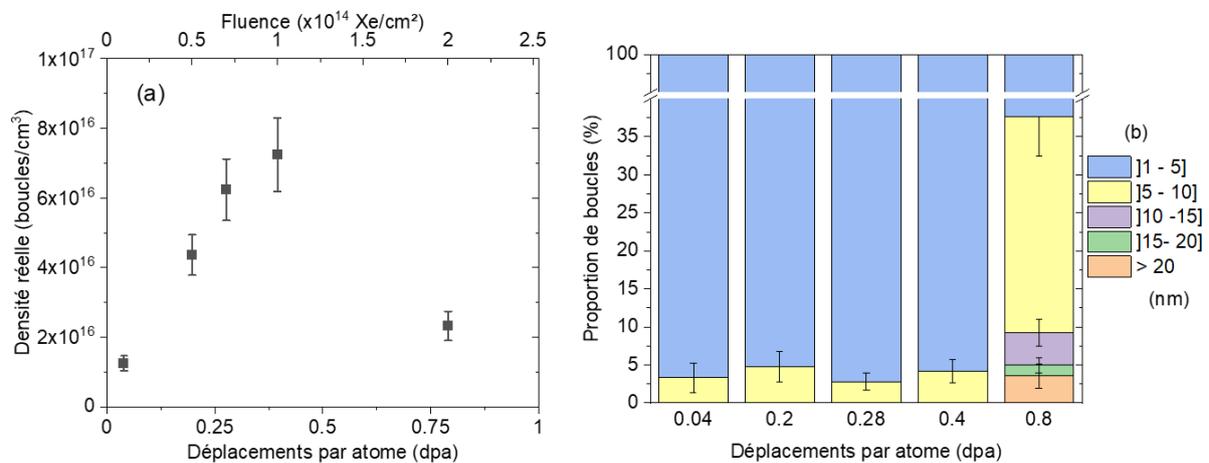


Figure IV-4 : Évolution de la (a) densité réelle et (b) la distribution des diamètres des boucles de dislocation en fonction des dpa induits par l'irradiation simultanée avec des ions Xe & Si à -180 °C ($g = 220$).

La densité de boucles augmente rapidement avec l'irradiation entre 0,04 et 0,40 dpa. À 0,40 dpa, la densité atteint sa valeur maximale de $(7,2 \pm 1,0) \times 10^{16}$ boucles/cm³. Entre 0,40 et 0,80 dpa, une diminution significative de la densité de boucles est observée, qui atteint $(2,3 \pm 0,4) \times 10^{16}$ boucles/cm³, correspondant à la transformation des boucles en lignes. En ce qui concerne la distribution des diamètres des boucles, entre 0,04 et 0,40 dpa la plupart des boucles observées ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm. Une petite proportion de boucles plus grandes, dont la taille est comprise entre 5 et 10 nm, est mise en évidence. À 0,80 dpa, la proportion des plus petites boucles est significativement réduite ($62,4 \pm 8,4$ %) et des boucles beaucoup plus grandes (jusqu'à plus de 20 nm de diamètre) sont maintenant observées. Cette augmentation correspond à la présence de grandes boucles de dislocation qui ont interagi et grossi mais qui ne se sont pas encore transformées en lignes. Leur présence résulte en une augmentation du diamètre moyen des boucles en fin d'irradiation par rapport à la valeur en début d'irradiation (de $2,0 \pm 1,0$ à $5,6 \pm 1,2$ nm, cf. **Figure IV-7(b)**).

2.1.1.3. Comparaison avec l'irradiation en simple faisceau avec des ions Xe 0,39 MeV

Pour étudier l'effet du couplage entre les pertes d'énergie, les résultats de ces deux irradiations vont être comparés avec les résultats obtenus pour le régime balistique seul (Xe 0,39 MeV). La **Figure IV-5** présente, pour chaque irradiation, l'évolution de la densité de boucles / lignes de dislocation en fonction de la fluence et des dpa :

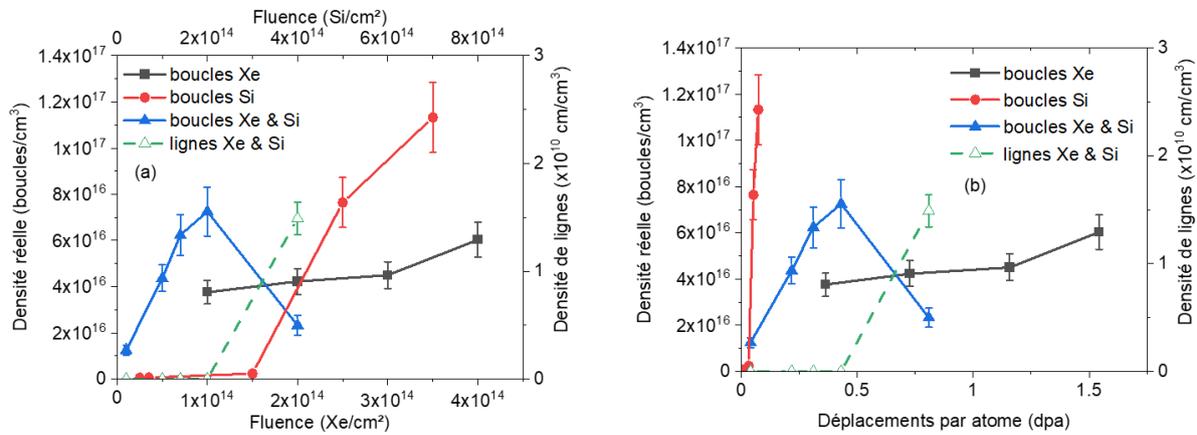


Figure IV-5 : Évolution de la densité de boucles / lignes de dislocation pendant l'irradiation avec des ions Xe 0,39 MeV et / ou Si 6 MeV à -180 °C en fonction (a) des dpa (b) de la fluence ($g = 220$).

L'évolution de la densité de boucles de dislocation pour l'irradiation Xe & Si est plus rapide en fluence et en dpa que pour celle de l'irradiation Xe seul. En effet, entre 0 et 0,80 dpa, l'irradiation Xe & Si induit la création et le grossissement de boucles de dislocation jusqu'à ce que ces dernières se transforment en lignes (vers 0,65 dpa). La diminution significative de la courbe bleue correspond à l'augmentation de la courbe verte, en lien avec la transformation des boucles en lignes. À l'inverse, dans le cas de l'irradiation Xe, entre 0 et 1,56 dpa, l'évolution de la densité est encore située dans la phase de nucléation et de début de grossissement des boucles. De plus, à un niveau de dommage similaire autour de 0,8 dpa (cf. Chapitre III, **Figure III-2(c)** pour l'irradiation Xe ; et **Figure IV-3(f)** pour l'irradiation Xe & Si), les populations de boucles sont très différentes entre les deux microstructures. La microstructure irradiée en simple faisceau contient de nombreuses boucles de dislocation sans la présence d'aucune ligne, alors que la microstructure irradiée en double faisceau présente déjà un réseau de lignes enchevêtrées. L'un des effets du couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique mis en évidence ici est une accélération significative de la cinétique d'évolution des boucles de dislocation, avec une transformation des boucles en lignes qui se produit plus tôt en dpa. La comparaison fluence / dpa montre aussi que la densité de boucles en double faisceau n'est pas la somme des densités Xe seul et Si seul. Ce résultat est en bon accord avec les résultats précédents de notre équipe sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 [97,100,124].

L'évolution de la densité de boucles de dislocation pour l'irradiation Si seul montre une phase d'augmentation importante dans la gamme de fluences étudiée. La densité atteint des valeurs plus élevées par rapport aux irradiations Xe et Xe & Si. En effet, la microstructure présente de nombreuses boucles de dislocation entre 3×10^{14} et 7×10^{14} Si/cm². Ainsi, il apparaît que dans ce cas l'effet du couplage résulte en une nucléation de boucles favorisée. De plus, les niveaux de dpa induits par les ions Si sont beaucoup plus faibles par rapport à ceux induits par les ions Xe. De ce fait, cette augmentation significative de densité qui est observée pour des fluences Si élevées se produit bien plus tôt en termes de dpa.

Il apparaît donc que l'utilisation d'ions Si 6 MeV résulte en des populations de boucles de dislocation différentes, selon le mode d'irradiation en simple faisceau ou double faisceau simultané avec des ions de basse énergie.

2.1.2. Effet de la température sur le couplage : comparaison avec 25 °C

À présent que l'effet du couplage entre les pertes d'énergie sur les boucles de dislocation a été étudié indépendamment de celui de la température d'irradiation, il est possible de s'intéresser l'effet de cette dernière en comparant les résultats obtenus dans ce travail à -180 °C avec ceux obtenus à 25 °C par Bricout *et al.* [100].

Les valeurs de densité et de diamètre moyen des boucles de dislocation pour l'irradiation en simple faisceau Si obtenues dans ce travail à -180 °C sont comparées avec celles de l'étude précédente à 25 °C, en fonction des dpa, sur la **Figure IV-6** :

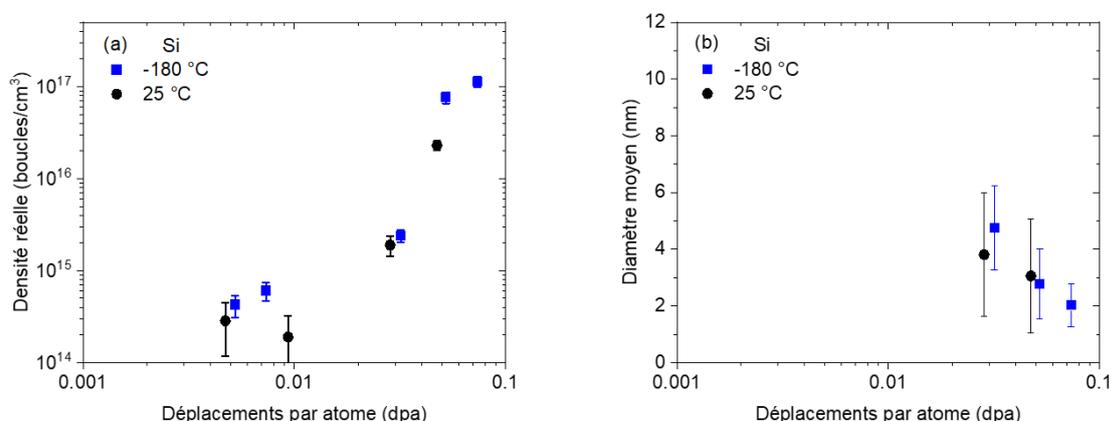


Figure IV-6 : Évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation en fonction des dpa induits par l'irradiation avec des ions Si 6 MeV à -180 °C (ce travail, $g = 220$) et 25 °C ([100], $g = 111$). En raison du faible nombre de boucles observées aux deux premiers niveaux d'endommagement de chaque étude (moins de 30 boucles), elles ne sont pas représentées dans l'évolution des diamètres moyens.

Pour l'irradiation Si seul, la nucléation importante de petites boucles qui se produit pour de faibles niveaux de dpa déjà observée à -180 °C est retrouvée à 25 °C. De plus, il apparaît que l'évolution de la densité et du diamètre moyen des boucles est similaire entre -180 et 25 °C dans cette gamme de fluences. La température d'irradiation, dans cette gamme de température, ne semble pas avoir d'effet, elle est peut-être négligeable par rapport à l'effet des pertes d'énergie électronique des ions Si.

Les valeurs de densité et de diamètre moyen des boucles de dislocation pour l'irradiation en double faisceau Xe & Si obtenues dans ce travail à -180 °C sont comparées avec celles de l'étude précédente à 25 °C, en fonction des dpa, sur la **Figure IV-7** :

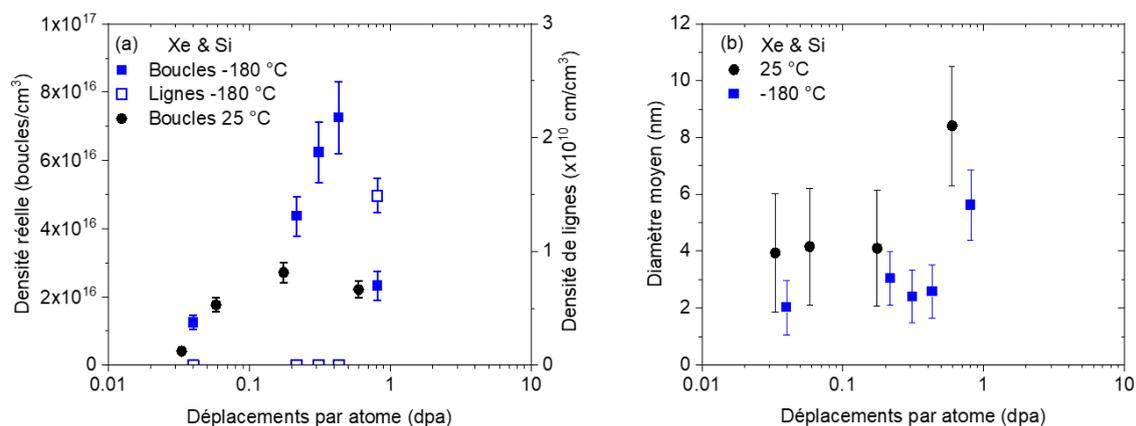


Figure IV-7 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) le diamètre moyen des boucles de dislocation en fonction des dpa induits par l'irradiation simultanée avec des ions Xe & Si à -180 °C (ce travail) et 25 °C [100] ($g = 220$).

Pour l'irradiation Xe & Si, l'accélération de la cinétique d'évolution des boucles par rapport à l'irradiation Xe (c'est-à-dire à des niveaux de dpa plus faibles) déjà observée à -180 °C est retrouvée à 25 °C [100]. En effet, l'augmentation de la densité et du diamètre moyen se produit plus tôt en dpa par rapport à l'irradiation Xe seul (cf. Chapitre III, [Figure III-4](#)). Cependant, contrairement à -180 °C, à 25 °C aucune diminution de la densité n'est observée, car la transformation en lignes n'a pas débuté. De plus, pour un niveau d'endommagement similaire en fin d'irradiation (environ 0,7 – 0,8 dpa), les populations de boucles diffèrent. À -180 °C, un réseau de lignes enchevêtrées est déjà observé ([Figure IV-3\(f\)](#)), alors qu'à 25 °C, les boucles ne se sont pas encore transformées en lignes et commencent seulement à grossir [100]. Ainsi, il semble que la température d'irradiation dans cette gamme ne soit pas négligeable par rapport à l'effet des pertes d'énergie électronique, puisque la transformation des boucles en lignes semble se produire plus tard en dpa à 25 qu'à -180 °C.

Ainsi, il semble qu'entre -180 et 25 °C, la température d'irradiation ait un effet sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans le cas de l'irradiation Xe & Si mais pas dans le cas de l'irradiation Si seul.

2.2. Etude *ex situ* du couplage à 25 et 800 °C (Série B)

Pour étudier l'effet couplé entre les pertes d'énergie de manière *ex situ* dans les lames minces prélevées par FIB dans les disques irradiés, des irradiations en double faisceau simultané ont été réalisées. Les données expérimentales présentées dans cette seconde sous-partie sont issues de la Série B (cf. Chapitre III, [Figure III-1](#)).

Les ions Au 4 MeV ont été utilisés à nouveau afin de garder la même référence balistique pour la comparaison entre l'effet balistique seul et l'effet couplé. Pour la contribution électronique, des ions Fe 27 MeV ont été utilisés. Ces ions ont un niveau de pertes d'énergie électronique environ 2 fois supérieur à celui des ions Si 6 MeV (cf. Chapitre II, [Figure II-5](#)). De plus, les résultats du modèle iTS [97] (cf. Chapitre I, [Figure I-27](#)) ont montré que les ions Fe 27 MeV ont un rayon de trace plus grand et vont donc affecter une plus grande quantité de défauts sur leur passage, et sur un temps plus long, que les ions Si 6 MeV.

2.2.1. Effet global du couplage sur les boucles de dislocation à 25 °C

Une irradiation en double faisceau simultané avec des ions Au 4 MeV & Fe 27 MeV à 25 °C a été réalisée dans un disque d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Saclay à une fluence de 7×10^{13} Au/cm². Une lame mince prélevée par FIB a été observée par MET *ex situ*. La microstructure obtenue est montrée et comparée avec celle obtenue pour l'irradiation dans le régime balistique seul, à la même fluence Au, sur la **Figure IV-8** :

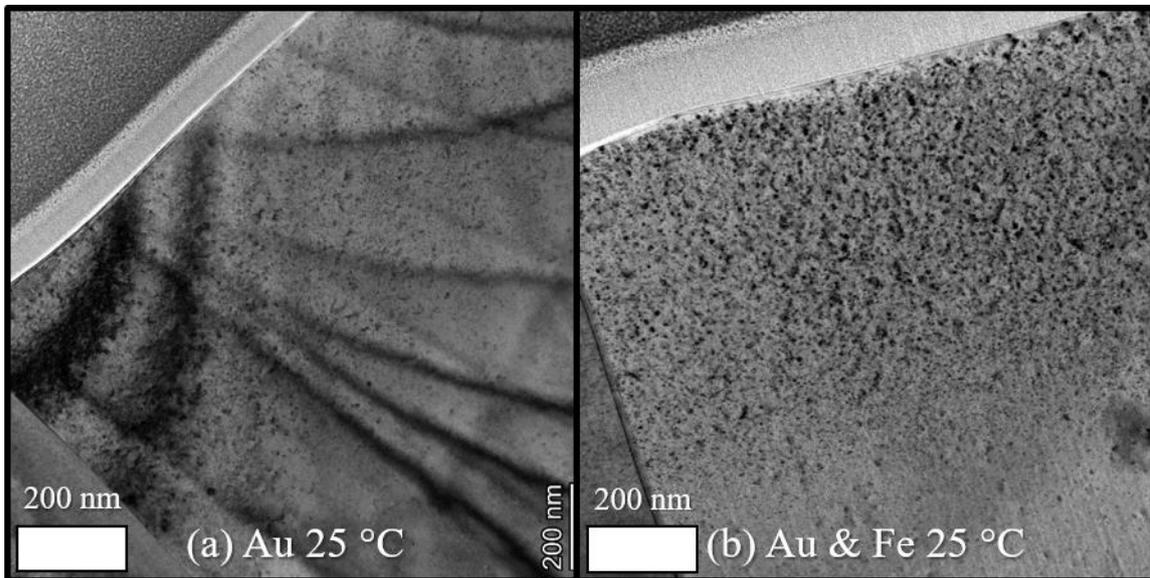


Figure IV-8 : Images MET en champ clair d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à 25 °C en (a) simple faisceau et (b) en double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV ($g = 111$). Le rapport de flux Fe/Au a été fixé à 2,0 pendant toute l'irradiation.

La microstructure après irradiation en double faisceau montre une population de boucles de dislocation qui apparaissent plus grandes que dans le cas du simple faisceau.

À partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées sur l'ensemble de la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV. Un comptage a été réalisé dans la zone non-irradiée par les ions Au et avant la zone de défauts induits par les ions Fe à la fin de leur parcours (qui s'implantent vers 5 μm [33]), pour estimer la densité de boucles générées par la préparation FIB (de l'ordre de 10^{15} boucles/cm³). Cette dernière est négligeable par rapport à la densité de boucles créées par l'irradiation. La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées pour les deux modes d'irradiation à 25 °C sur la **Figure IV-9** :

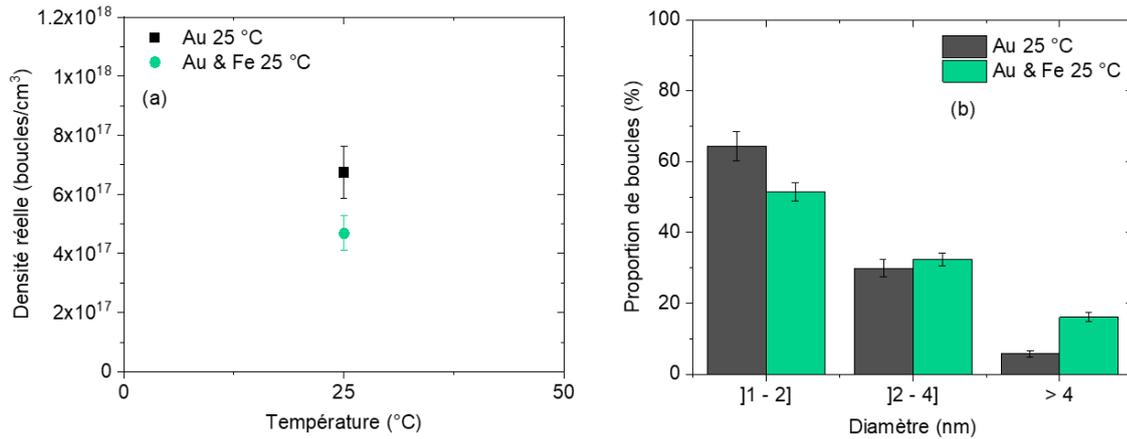


Figure IV-9 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) la distribution des diamètres des boucles de dislocation pour chaque mode d'irradiation, sur l'ensemble de la profondeur de la zone irradiée (0 – 750 nm) après irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à 25 °C en simple ou double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV ($g = 111$).

La valeur de densité de boucles obtenue pour l'irradiation Au & Fe est plus faible que celle obtenue pour l'irradiation Au seul, avec $(4,7 \pm 0,6) \times 10^{17}$ et $(6,7 \pm 0,9) \times 10^{17}$ boucles/cm³, respectivement. Concernant la distribution des diamètres, les boucles observées dans la microstructure irradiée en double faisceau simultané sont plus grandes. En effet, la proportion de boucles plus petites, dont le diamètre est compris entre 1 et 2 nm, diminue dans le cas de l'irradiation Au & Fe ($51,5 \pm 2,5$ % par rapport à $64,3 \pm 4,1$ % pour Au). Le reste des boucles observées en double faisceau ont un diamètre compris entre 2 et 4 nm ($32,4 \pm 1,9$ %), avec la présence de plus de boucles dont le diamètre est supérieur à 4 nm ($16,1 \pm 1,2$ %) que dans le cas du simple faisceau. Les boucles les plus grandes atteignent jusqu'à 10 nm de diamètre dans le cas du double faisceau, où dans le cas du simple faisceau elles ne dépassent pas 6 nm.

L'effet de la contribution électronique des ions Fe 27 MeV à 25 °C induit une diminution de la densité ainsi qu'un grossissement des boucles. Ceci correspond à ce qui est observé plus tard en dpa dans le cas du régime balistique seul (cf. Chapitre III, **Figure III-6**). Ainsi, l'effet couplé des pertes d'énergie induit une accélération de la cinétique d'évolution des boucles de dislocation par rapport à la contribution balistique seule, en bon accord avec les études précédentes de notre équipe réalisées à la même température [97,100,124].

2.2.2. Effet du couplage sur la répartition des boucles à 25 °C

Pour étudier la répartition des boucles avec la profondeur dans le cas du couplage des pertes d'énergie à 25 °C, la densité et le diamètre moyen des boucles ont été obtenus dans les trois régions 1, 2 et 3 (précédemment définies dans le chapitre III, cf. **Figure III-8**). Leur densité et diamètre moyen sont représentés en fonction de la profondeur d'irradiation, en comparaison avec les résultats pour l'irradiation simple faisceau Au, sur la **Figure IV-10** :

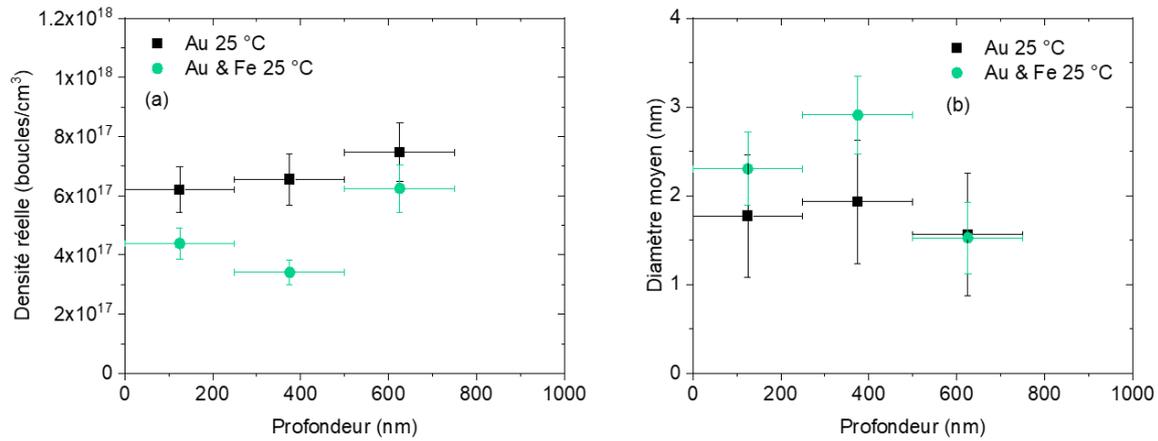


Figure IV-10 : Évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation pour chaque mode d'irradiation en fonction de la profondeur de la zone irradiée, mesurées sur les régions 1 (0 – 250 nm), 2 (250 – 500 nm) et 3 (500 – 750 nm), après irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à 25 °C en simple ou double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV ($g = 111$). Les barres horizontales correspondent à la délimitation de chaque région.

Concernant l'évolution des densités de boucles pour l'irradiation Au & Fe en fonction de la profondeur d'irradiation, la valeur de densité est légèrement plus basse dans la région 2 que dans la région 1, tandis que dans la région 3 la densité est significativement plus élevée que dans les deux autres régions. Dans les deux premières régions, la densité est significativement plus faible pour l'irradiation Au & Fe que pour l'irradiation Au, alors que dans la région 3 les valeurs de densité sont proches entre les deux modes d'irradiation.

En ce qui concerne l'évolution des diamètres moyens avec la profondeur pour l'irradiation Au & Fe, les boucles sont légèrement plus grandes dans la région 2 que dans la région 1. Dans la région 3, les boucles sont plus petites que dans les deux premières régions. Dans les deux premières régions, le diamètre moyen des boucles est légèrement plus élevé pour l'irradiation Au & Fe que pour l'irradiation Au, avec une différence plus significative dans la région 2. Dans la région 3, le diamètre moyen des boucles est très proche entre les deux modes d'irradiation.

Ainsi, à 25 °C, il apparaît que les phénomènes de diminution de densité et de grossissement des boucles dans le cas du double faisceau simultané ont lieu principalement dans les régions 1 et 2, alors que dans la région 3 aucun effet apparent de la contribution électronique des ions Fe 27 MeV n'est observé. Dans la région 2, plus d'interstitiels sont disponibles (en raison du maximum de dpa des ions Au 4 MeV, cf. Chapitre II, [Figure II-5](#)) pour être affectés par les pertes d'énergie électronique des ions Fe. Ils peuvent se recombiner ou être absorbés par les boucles, ce qui expliquerait la densité plus faible et le diamètre moyen plus élevé, ainsi que les différences plus grandes entre les deux modes d'irradiation dans cette région. À l'inverse, dans la région 3, moins d'interstitiels sont disponibles (cf. Chapitre II, [Figure II-5](#)), ce qui pourrait limiter considérablement l'effet des pertes d'énergie électronique des ions Fe, expliquant que peu de différences soient observées entre les deux modes d'irradiation.

2.2.3. Effet global du couplage sur les boucles de dislocation à 800 °C

Une irradiation en double faisceau simultanée avec des ions Au 4 MeV & Fe 27 MeV à 800 °C a été réalisée dans un disque d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Saclay à une fluence de 7×10^{13} Au/cm². Une lame mince prélevée par FIB a été observée par MET *ex situ*. La microstructure obtenue est montrée et comparée avec celle obtenue pour l'irradiation dans le régime balistique seul, à la même fluence Au, sur la **Figure IV-11** :

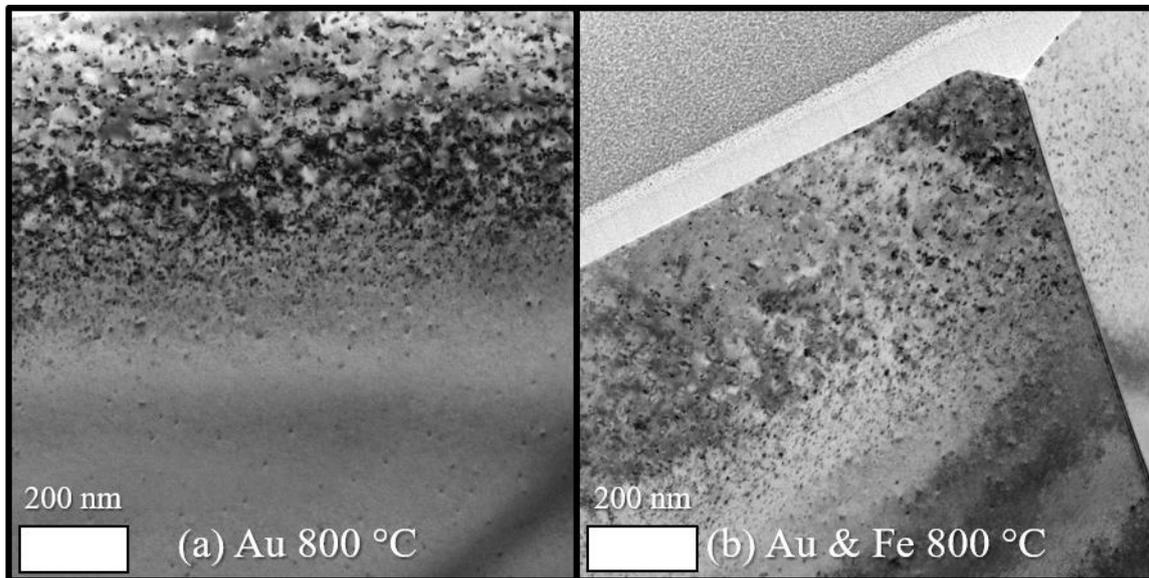


Figure IV-11 : Images MET en champ clair d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à 800 °C en (a) simple faisceau et (b) en double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV ($g = 111$). Le rapport de flux Fe/Au a été fixé à 2,0 pendant toute l'irradiation.

La microstructure irradiée en double faisceau montre une population de boucles de dislocation qui apparaissent plus petites et moins nombreuses que dans le cas du simple faisceau. Dans les deux cas, les boucles apparaissent bien plus petites à la fin de la zone d'irradiation que par rapport au reste de la zone.

À partir de ces images, les boucles de dislocation ont été comptées et mesurées sur l'ensemble de la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV. Comme à 25 °C, entre la zone d'irradiation des ions Au 4 MeV et la zone de fin de parcours des ions Fe 27 MeV, la densité de boucles générées par la préparation FIB est négligeable (de l'ordre de 10^{15} boucles/cm³). La densité et la distribution des diamètres des boucles sont représentées pour les deux modes d'irradiation à 800 °C sur la **Figure IV-12** :

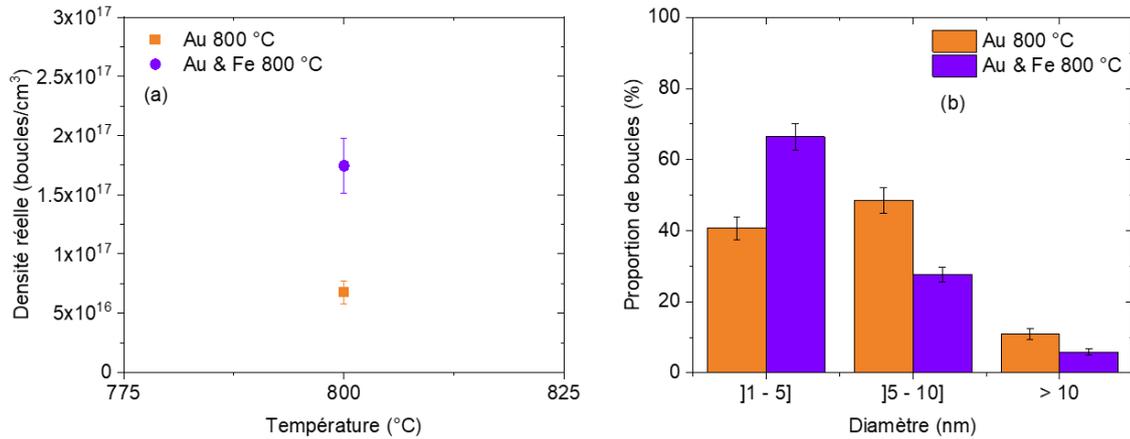


Figure IV-12 : Évolution de (a) la densité réelle et (b) la distribution des diamètres des boucles de dislocation pour chaque mode d’irradiation, sur l’ensemble de la profondeur de la zone irradiée (0 – 750 nm) après irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à 800 °C en simple ou double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV ($g = 111$).

Ici, la valeur de densité de boucles obtenue pour l’irradiation Au & Fe est plus élevée que celle obtenue pour l’irradiation Au, avec $(6,7 \pm 0,1) \times 10^{16}$ et $(1,7 \pm 0,2) \times 10^{17}$ boucles/cm³, respectivement. Concernant la distribution des diamètres, les boucles observées dans la microstructure irradiée en double faisceau simultané sont plus petites. En effet, la proportion de boucles plus petites (dont le diamètre est compris entre 1 et 5 nm) augmente significativement dans le cas de l’irradiation Au & Fe ($66,4 \pm 3,7$ % par rapport à $40,6 \pm 3,1$ % pour Au). Les boucles plus grandes, dont le diamètre est compris entre 5 et 10 nm, représentent environ 30 % et 50 % des boucles restantes pour les irradiations Au & Fe et Au, respectivement. Dans les deux cas, une proportion de boucles avec un diamètre supérieur à 10 nm est observée (environ 5 % et 10 % pour les irradiations Au & Fe et Au, respectivement), dont les plus grandes atteignent jusqu’à 30 nm de diamètre.

Ainsi, à l’inverse de 25 °C, à 800 °C l’effet de la contribution électronique des ions Fe 27 MeV induit une augmentation de la densité ainsi qu’une diminution de la taille des boucles. Pour vérifier cette tendance inversée, il serait intéressant d’avoir une cinétique complète à cette température.

2.2.4. Effet du couplage sur la répartition des boucles à 800 °C

Pour étudier la répartition des boucles avec la profondeur dans le cas du couplage des pertes d’énergie à 800 °C, ces dernières ont été comptées et mesurées dans les trois régions 1, 2 et 3. Leur densité et diamètre moyen sont représentés en fonction de la profondeur d’irradiation, en comparaison avec les résultats pour l’irradiation Au, sur la **Figure IV-13** :

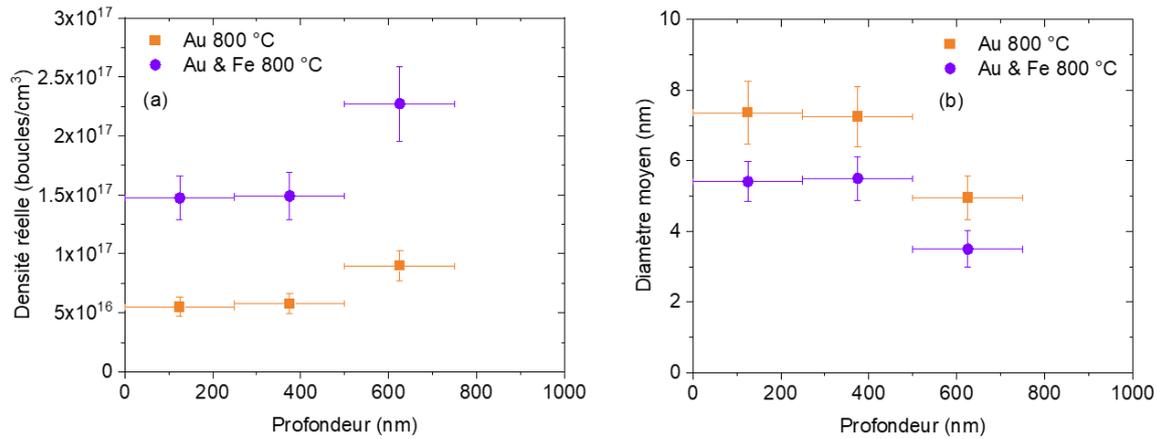


Figure IV-13 : Évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation pour chaque mode d’irradiation en fonction de la profondeur de la zone irradiée, mesurées sur les régions 1 (0 – 250 nm), 2 (250 – 500 nm) et 3 (500 – 750 nm), après irradiation avec des ions Au 4 MeV à une fluence de 7×10^{13} Au/cm² à 800 °C en simple ou double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV ($g = 111$). Les barres horizontales correspondent à la délimitation de chaque région.

Concernant l’évolution avec la profondeur des densités de boucles pour l’irradiation Au & Fe, les valeurs de densité sont très proches entre les régions 1 et 2. Cependant, dans la région 3, la densité est significativement plus élevée. Il est intéressant de constater que l’évolution des densités est similaire entre les deux modes d’irradiation, bien que la différence observée entre les régions 1 / 2 et la région 3 semble légèrement plus élevée pour l’irradiation Au & Fe que pour l’irradiation Au. Pour une région donnée, la densité est systématiquement plus élevée dans le cas du double faisceau simultané que dans le cas du simple faisceau.

En ce qui concerne l’évolution avec la profondeur des diamètres moyens pour l’irradiation Au & Fe, les valeurs de diamètre moyen sont très proches entre les régions 1 et 2, tandis que dans la région 3 le diamètre moyen est significativement plus petit. Comme pour la répartition des densités, la répartition des diamètres moyens est similaire entre les deux modes d’irradiation. Ici, la différence observée entre les régions 1 / 2 et la région 3 est similaire entre les deux conditions. Pour une région donnée, le diamètre moyen est systématiquement plus petit dans le cas du double faisceau simultané que dans le cas du simple faisceau.

Ainsi, à 800 °C, il semble que les phénomènes d’augmentation de densité et de diminution de la taille des boucles dans le cas du double faisceau simultané ont lieu dans toute la zone d’irradiation. Les différences observées dans la région 3 par rapport aux deux autres régions pour l’irradiation Au (cf. Chapitre III, sous-partie 2.2.4.) sont retrouvées pour l’irradiation Au & Fe.

Il est intéressant de constater que l’effet du couplage entre les pertes d’énergie sur l’évolution des boucles de dislocation est très différent à 25 et 800 °C.

2.2.5. Effet du couplage sur les objets lacunaires

L’évolution de la densité d’objets lacunaires, dans les différentes conditions d’irradiation (régime balistique avec / sans contribution électronique, température), est représentée en fonction de la profondeur sur la **Figure IV-14** :

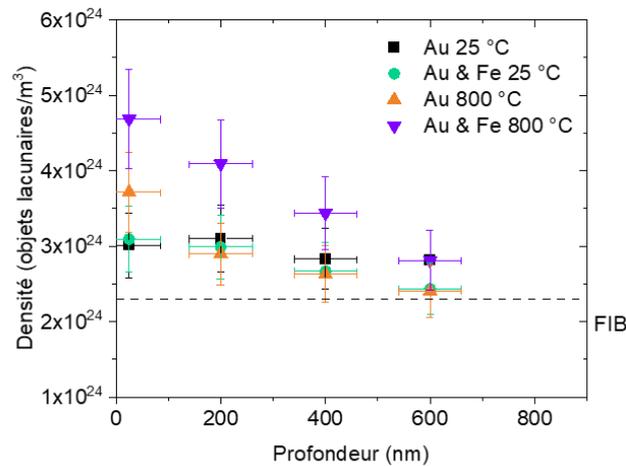


Figure IV-14 : Évolution, après irradiation à 25 et 800 °C avec des ions Au 4 MeV à la fluence de 7×10^{13} Au/cm² en simple ou double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV, de la densité d'objets lacunaires sub-nanométriques en fonction de la profondeur. La ligne pointillée correspond à la valeur moyenne de densité d'objets lacunaires sub-nanométriques dus à la préparation FIB. Les barres horizontales correspondent à la délimitation de chaque zone où les objets lacunaires ont été comptés.

Concernant la densité d'objets lacunaires pour l'irradiation Au & Fe, à 25 °C, son évolution avec la profondeur est très similaire à celle de l'irradiation Au correspondante. Les valeurs sont très proches sur l'ensemble de la profondeur d'irradiation. À 800 °C, il semble que l'évolution soit similaire à celle observée pour l'irradiation Au correspondante ; la densité diminuant avec la profondeur. Cependant, une différence est observée entre les deux modes d'irradiation, avec la densité de l'irradiation Au & Fe qui augmente significativement dans toutes les zones de profondeur par rapport à celle de l'irradiation Au.

Ainsi, il semble que l'effet couplé entre les pertes d'énergie balistique et électronique ait un effet sur les objets lacunaires sub-nanométriques à 800 °C, où leur densité augmente de manière significative par rapport au régime balistique, tandis qu'à 25 °C aucune différence n'est observée entre les deux modes d'irradiation. La taille apparente de ces objets (d'environ 0,5 nm en régime balistique) n'évolue pas avec l'effet du couplage, aux deux températures.

Comme pour l'évolution des boucles de dislocation, il est intéressant de souligner que les résultats à 800 °C sont très différents des résultats à 25 °C. Comme mentionné précédemment, ceux-ci seront discutés dans la sous-partie qui suit grâce au modèle RT.

2.3. Discussion

Pour étudier l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement balistique, ainsi que l'effet de la température sur ce couplage, le modèle Rate Theory a été utilisé. Dans un premier temps, un unique jeu de paramètres a été déterminé pour ajuster les pertes d'énergie balistique dans les lames minces irradiées (Série A). Ce jeu de paramètres a été introduit dans le chapitre III (cf. Chapitre III, **Tableau III-2**). Dans un second temps, ces paramètres ont été modifiés un par un pour ajuster l'effet des pertes d'énergie électronique sur les données de la Série A présentées dans ce chapitre (irradiations en simple faisceau Si, et en double faisceau simultané Xe & Si, à -180 et 25 °C). Les essais suivants ont été réalisés successivement :

- Diminuer les énergies de migration ;
- Faire varier le terme de nucléation de boucles dans la cascade de collisions (ϵ) ;
- Faire varier le terme de disparition des boucles (τ) ;
- Ajouter une composante athermique aux coefficients de diffusion des monomères ;
- Augmenter artificiellement la température.

Après avoir réalisé ces différents essais dans les lames minces irradiées, les mêmes essais ont été réalisés dans les disques irradiés (Série B, irradiations en double faisceau simultané Au & Fe à 25 et 800 °C). À noter que pour ajuster l'effet des pertes d'énergie électronique, les trois premiers essais (variation des énergies de migration déjà définies, et des termes de nucléation / disparition des boucles) n'ont jamais été concluants, ni dans le cas des lames minces irradiées, ni dans le cas des disques.

Les résultats de ces essais sur les données des séries A et B vont être présentés successivement, puis discutés. Pour aider à la discussion, les valeurs de coefficient de diffusion des différents monomères calculées précédemment aux différentes températures (cf. Chapitre III, **Tableau III-3**) pour les énergies de migrations déterminées sont rappelées dans le **Tableau IV-2**, à -180 et 25 °C :

Tableau IV-2 : Coefficients de diffusion de chaque monomère à -180 et 25 °C, calculés à partir des énergies de migration déterminées dans le chapitre III.

T (°C)	D_{U_i} (cm ² /s)	D_{O_i} (cm ² /s)	D_{V_o} (cm ² /s)
-180	$7,2 \times 10^{-141}$	$2,0 \times 10^{-47}$	$4,2 \times 10^{-89}$
25	$7,7 \times 10^{-46}$	$1,1 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-29}$

2.3.1. Utilisation du modèle Rate Theory dans les lames minces (Série A)

2.3.1.1. Ajustement des données en simple faisceau Si 6 MeV

La **Figure IV-15** présente les essais qui n'ont pas fonctionné pour l'ajustement des données des irradiations à -180 et 25 °C en simple faisceau Si 6 MeV :

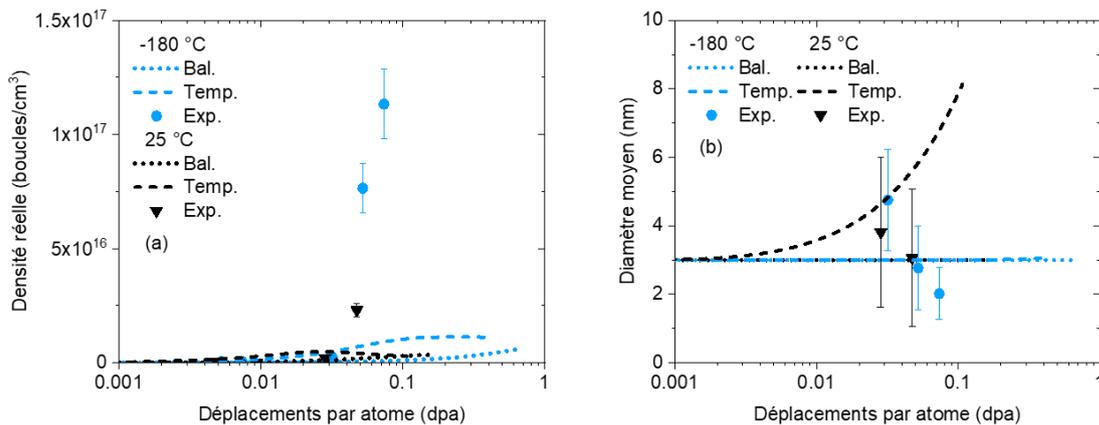


Figure IV-15 : Résultats du modèle Rate Theory qui ne fonctionnent pas, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans une lame mince d'UO₂ irradiée avec des ions Si 6 MeV à -180 et 25 °C. Les lignes (en tirets ou pointillés) et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,5 nm.

D'abord, le modèle a été testé avec les paramètres tels que définis pour les pertes d'énergie balistique dans les lames minces irradiées (lignes en pointillés). De manière prévisible, ces paramètres ne fonctionnent pas, l'augmentation importante de densité à faible niveaux de dpa n'est retrouvée à aucune des deux températures. Ensuite, le modèle a été testé en ajoutant une augmentation de température, qui correspond ici à + 615 °C (lignes en tirets). Peu importe la valeur d'élévation de température, cette modification ne fonctionne pas : bien qu'une légère augmentation de la densité soit observée aux deux températures, elle est loin de correspondre à l'augmentation de densité observée expérimentalement. De plus, cet essai résulte en une augmentation du diamètre des boucles à 25 °C, qui ne se produit pas expérimentalement dans cette gamme de dpa. Une simple augmentation de température ne semble donc pas être le phénomène induit par l'effet des pertes d'énergie électronique dans ce cas.

La **Figure IV-16** présente le meilleur ajustement obtenu pour les données des irradiations à -180 et 25 °C en simple faisceau Si 6 MeV, pour lequel une composante athermique a été ajoutée au coefficient de diffusion :

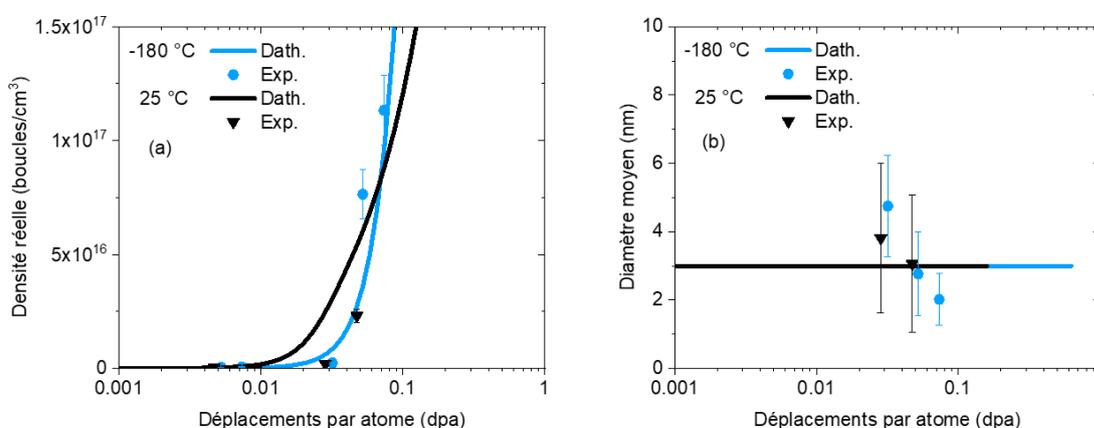


Figure IV-16 : Résultats du modèle Rate Theory qui fonctionnent, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans une lame mince d'UO₂ irradiée avec des ions Si 6 MeV à -180 et 25 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,5 nm.

Cette composante athermique est introduite de la manière suivante dans le modèle, avec l'expression du coefficient de diffusion (cf. Chapitre II, partie 3.) qui devient $D = D_{ath} + D_0 e^{-\frac{E_m}{k_B T}}$. Pour obtenir cet ajustement satisfaisant, une valeur de $D_{ath} = 7,5 \times 10^{-23}$ cm²/s est appliquée à tous les monomères. Avec une telle valeur, cette composante athermique a un effet important sur les coefficients de diffusion à basse température. En effet, les coefficients de diffusion des monomères à -180 et 25 °C (cf. **Tableau IV-2**) ont presque tous été augmentés à $7,5 \times 10^{-23}$ cm²/s. Seul le coefficient de diffusion des interstitiels d'oxygène à 25 °C, dont la valeur est déjà de $1,1 \times 10^{-16}$ cm²/s, n'est pas affecté par la composante athermique.

L'évolution de la densité de boucles du modèle correspond bien aux tendances expérimentales observées aux deux températures. En effet, le modèle parvient à reproduire l'augmentation significative de la densité qui se produit à faible niveau de dpa. À 25 °C, l'augmentation de la densité se produit à un niveau de dpa légèrement inférieur par rapport à la densité expérimentale. Que ce soit expérimentalement ou dans le modèle, il y a peu de différence dans l'évolution de la densité entre -180 et 25 °C. Le diamètre moyen n'évolue ni expérimentalement, ni dans le modèle, aux deux températures

(la diminution de taille, due à la présence des boucles plus grandes en début d'irradiation, cf. **Figure IV-1(b-c)**), n'est pas prise en compte dans l'évolution du diamètre moyen ici).

Ainsi, il apparaît que dans le cas de l'irradiation avec des ions Si seuls, l'effet couplé entre les pertes d'énergie balistique et électronique des ions Si 6 MeV résulte en une diffusion accélérée des défauts ponctuels directement générés par les ions Si eux-mêmes. Ces derniers s'agglomèrent pour former des boucles, ce qui induit une nucléation importante de boucles qui se produit à faible niveau de dpa. De plus, il semble que la température d'irradiation n'ait pas d'effet sur le couplage entre -180 et 25 °C.

2.3.1.2. Ajustement des données en double faisceau simultané Xe & Si

La **Figure IV-17** présente les essais qui n'ont pas fonctionné pour l'ajustement des données des irradiations à -180 et 25 °C en double faisceau simultané Xe & Si :

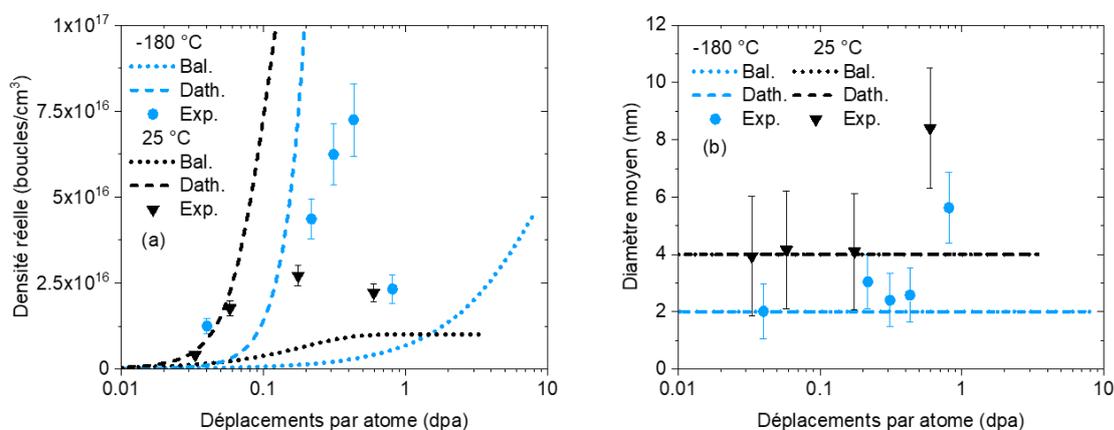


Figure IV-17 : Résultats du modèle Rate Theory qui ne fonctionnent pas, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans une lame mince d'UO₂ irradiée simultanément avec des ions Xe & Si à -180 et 25 °C. Les lignes (en tirets ou pointillés) et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,0 nm et 2,0 nm pour les données à -180 et 25 °C, respectivement.

Dans un premier temps, le modèle a été testé avec les paramètres tels que définis pour les pertes d'énergie balistique dans les lames minces irradiées (lignes en pointillés). De manière prévisible, ces paramètres ne fonctionnent pas, l'augmentation de densité se produisant trop tard en dpa aux deux températures. De plus, aucune augmentation de diamètre moyen n'est obtenue, alors qu'un grossissement des boucles est observé expérimentalement aux deux températures. Dans un second temps, le modèle a été testé en ajoutant une composante athermique qui correspond à celle utilisée pour ajuster les données Si, à savoir $7,5 \times 10^{-23}$ cm²/s (lignes en tirets). Peu importe la valeur de composante athermique utilisée, cette modification ne fonctionne pas : il se produit une augmentation de densité bien trop importante par rapport à celle observée expérimentalement aux deux températures. De même, le grossissement des boucles n'est pas retrouvé. Une diffusion accélérée ne semble donc pas être le phénomène induit par l'effet des pertes d'énergie électronique dans ce cas, contrairement au cas des ions Si seuls.

La **Figure IV-18** présente le meilleur ajustement obtenu pour les données des irradiations à -180 et 25 °C en double faisceau simultané Xe & Si, pour lequel une augmentation artificielle de température de + 615 °C a été appliquée :

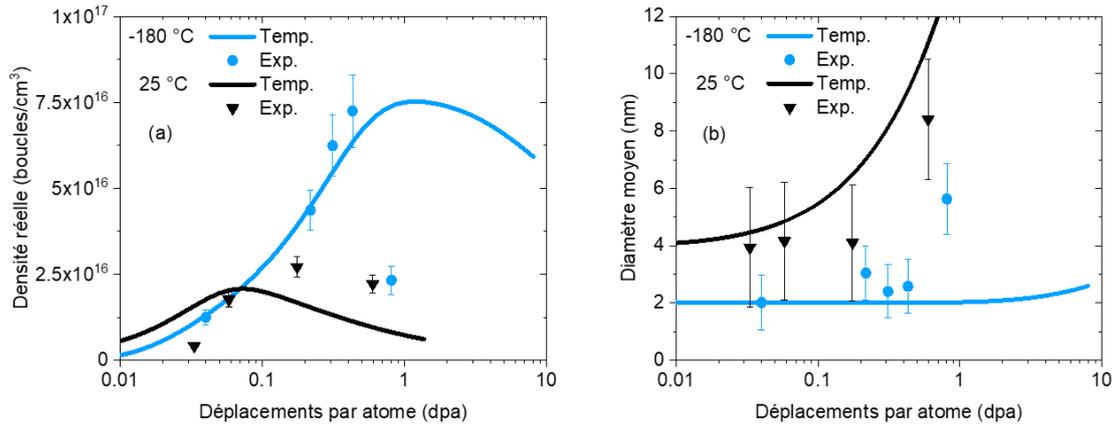


Figure IV-18 : Résultats du modèle Rate Theory qui fonctionnent, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité réelle et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans une lame mince d'UO₂ irradiée simultanément avec des ions Xe & Si à -180 et 25 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,0 nm et 2,0 nm pour les données à -180 et 25 °C, respectivement.

L'évolution de la densité de boucles du modèle correspond bien aux tendances expérimentales observées aux deux températures ; où le modèle parvient à reproduire toutes les étapes de l'évolution expérimentale de la densité : l'augmentation, la saturation puis la diminution. Contrairement à tous les cas précédents, le modèle capture l'augmentation du diamètre moyen de boucles à -180 et 25 °C. Cette augmentation dans le modèle correspond bien à la tendance expérimentale à 25 °C. Néanmoins, à -180 °C, l'augmentation du modèle se produit à niveau de dpa beaucoup plus élevé par rapport à la taille expérimentale.

Les nouvelles valeurs calculées des coefficients de diffusion, tenant compte de l'augmentation de la température de + 615 °C, sont présentées dans le **Tableau IV-3** :

Tableau IV-3 : Coefficients de diffusion de chaque monomère en tenant compte de l'augmentation de température de + 615 °C.

T (°C)	D_{U_i} (cm ² /s)	D_{O_i} (cm ² /s)	D_{V_o} (cm ² /s)
93 + 615	$7,1 \times 10^{-21}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$8,2 \times 10^{-14}$
298 + 615	$8,5 \times 10^{-17}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-11}$

Bien qu'elle soit toujours prise en compte dans les calculs, la composante athermique (telle que définie pour le cas de l'irradiation en simple faisceau Si) devient insignifiante par rapport à ces nouvelles valeurs de coefficient de diffusion.

Ainsi, il apparaît que dans le cas de l'irradiation simultanée avec des ions Xe & Si, l'effet couplé entre les pertes d'énergie balistique (du Xe) et électronique (du Si) résulte en une augmentation de température. Celle-ci ne correspond pas à la température de l'échantillon mais à l'élévation locale de température dans la microstructure sur le passage des ions Si. Ici ces derniers interagissent majoritairement avec les défauts ponctuels générés par les ions Xe. Ils peuvent activer la diffusion de ces défauts, qui peuvent s'agglomérer pour former des boucles ou être absorbés par les boucles existantes. Ceci résulte en l'accélération de la cinétique d'évolution des boucles, avec la transformation des boucles en lignes qui se produit plus tôt en dpa.

2.3.1.3. Comparaison de l'effet des pertes d'énergie électronique selon le mode d'irradiation

Les ions Si induisent des excitations électroniques et des ionisations, résultant en un effet de pointe thermique le long de leur parcours dans la matière. Dans la zone impactée, la diffusion des défauts ponctuels est activée. Cet effet est capturé par le modèle Rate Theory pour les deux modes d'irradiation (simple ou double faisceau simultané), mais en utilisant des approches différentes pour affecter la migration des défauts. Des ajustements satisfaisants ont été obtenus en introduisant une composante athermique au coefficient de diffusion dans le cas des ions Si seuls, tandis qu'une augmentation de température est appliquée dans le cas des ions Xe & Si. Ainsi, suivant la microstructure rencontrée, l'influence des pertes d'énergie électronique des ions Si sera différente.

Dans le cas d'une irradiation en simple faisceau, les ions Si n'interagissent qu'avec leurs propres défauts ponctuels (générés par leur passage, dès de faibles niveaux de dpa). Le modèle capture la tendance expérimentale par une diffusion accélérée. Cette diffusion accélérée peut induire la recombinaison des défauts, leur disparition aux surfaces libres des lames minces, leur absorption sur les boucles existantes ou leur agglomération pour former de nouvelles boucles. Il apparaît qu'une partie importante des interstitiels s'agglomèrent pour former des boucles, ce qui correspond expérimentalement à l'augmentation significative de la densité de petites boucles observée à faible niveau de dpa. Concernant le rôle de la température d'irradiation, les résultats expérimentaux et du modèle montrent que les excitations électroniques et les ionisations sont suffisamment importantes pour que son effet entre soit négligeable -180 et 25 °C.

Dans le cas d'une irradiation en double faisceau simultané avec des ions Si et des ions de basse énergie (ici Xe), les ions Si n'interagissent pas uniquement avec leurs propres défauts mais aussi avec les défauts générés par les ions Xe (qui favorisent des pertes d'énergie balistique). Ces derniers induisent non seulement la formation de défauts ponctuels mais aussi de petites boucles de dislocation. Le modèle capture la tendance expérimentale par une élévation de température qui correspond à la pointe thermique des ions Si qui activent la diffusion des défauts ponctuels dans un certain rayon et sur un certain temps. En plus d'accélérer tous les mécanismes mentionnés ci-dessus (annihilation de défauts et agglomération), l'augmentation de la température impacte également la disparition des boucles. Expérimentalement, les effets de coalescence et la transformation des boucles en lignes se produisent plus vite avec l'effet des pertes d'énergie électronique, car la densité et la taille des boucles augmentent plus rapidement en dpa. Concernant l'effet de la température d'irradiation, les microstructures observées à des niveaux de dpa similaires étant différentes entre -180 et 25 °C, il semble que son effet ne soit pas négligeable dans ce cas.

Comme présenté précédemment, la température d'irradiation induit des populations de boucles différentes pour l'irradiation Xe, avec une densité de boucles plus élevée et des boucles qui apparaissent plus petites à -180 °C par rapport à 25 °C (cf. Chapitre III, [Figure III-4](#)). Par conséquent, lorsque les ions Si interagissent avec les défauts générés par les ions Xe, il est possible que la mobilité des interstitiels d'oxygène (limitée ou permise en fonction de la température d'irradiation) ait impacté la nucléation et le grossissement des boucles. À -180 °C, il est probable que la plupart des interstitiels ne se soient pas recombinaés avant d'interagir avec les ions Si. Inversement, à 25 °C, une partie des interstitiels ont probablement déjà été absorbés par les puits, se sont recombinaés avec des lacunes ou se sont annihilés aux surfaces libres, laissant moins d'interstitiels disponibles pour l'évolution de la microstructure (cf. Chapitre III, [Figure III-21](#)). Cela pourrait expliquer pourquoi les microstructures finales sont différentes pour un même niveau d'endommagement.

En résumé, une irradiation utilisant des ions Si 6 MeV seuls ou simultanément avec des ions de faible énergie induit un effet de couplage différent, le premier étant indépendant de la température, le second étant dépendant de cette dernière (dans la gamme -180 – 25 °C).

2.3.2. Utilisation du modèle Rate Theory dans les disques (Série B)

Pour comprendre l'effet de couplage entre les pertes d'énergie dans le cas des disques irradiés (Série B, irradiations en double faisceau simultané Au & Fe), le modèle RT a été utilisé. Les mêmes paramètres tels que définis pour les disques (cf. Chapitre III, sous-partie 2.4.2.) ont été repris, c'est-à-dire en tenant compte d'une augmentation du nombre de boucles créées dans la cascade de collisions par rapport aux lames minces. Bien qu'il n'y ait qu'un seul point expérimental pour chaque irradiation et que cela ne soit pas suffisant pour établir une cinétique, le modèle peut toutefois apporter des éléments de compréhension dans les mécanismes mis en jeu ou non lors du couplage avec les pertes d'énergie électronique des ions Fe 27 MeV en température.

2.3.2.1. Ajustement des données en double faisceau simultané Au & Fe à 25 °C

La **Figure IV-19** présente les essais qui n'ont pas fonctionné pour l'ajustement des données de l'irradiation en double faisceau simultané Au & Fe à 25 °C :

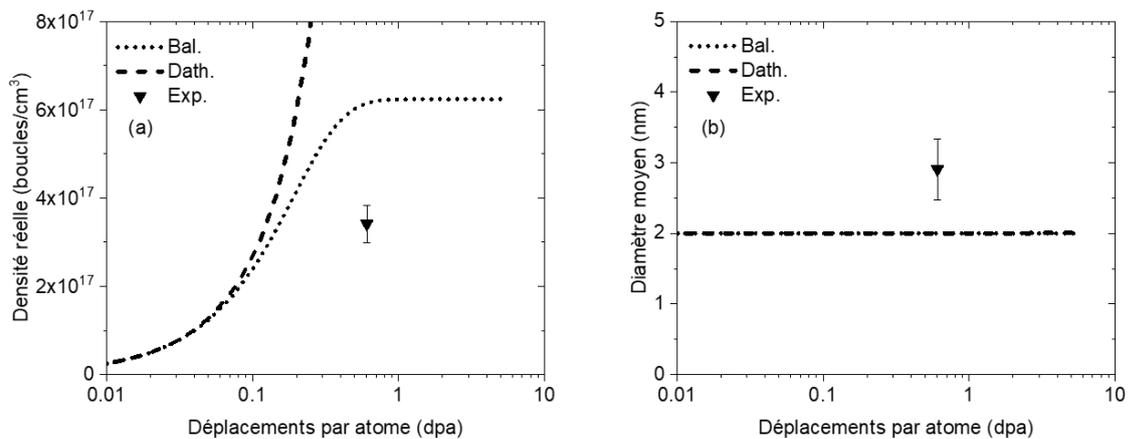


Figure IV-19 : Résultats du modèle Rate Theory qui ne fonctionnent pas, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d'UO₂ irradié simultanément avec des ions Au & Fe à 25 °C. Les lignes (en tirets ou pointillés) et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,0 nm.

D'abord, le modèle a été testé avec les paramètres tels que définis pour les pertes d'énergie balistique dans les disques irradiés (lignes en pointillés). En bon accord avec les lames minces irradiées, ces paramètres ne fonctionnent pas, ici l'augmentation de densité avant saturation est trop importante et aucune augmentation du diamètre moyen n'est retrouvée. Ensuite, le modèle a été testé en ajoutant une composante athermique qui correspond à celle utilisée pour ajuster les données Si, à savoir $7,5 \times 10^{-23}$ cm²/s (lignes en tirets). Peu importe la valeur de composante athermique utilisée, cette modification ne fonctionne pas : il se produit une augmentation de densité bien trop importante, et toujours aucune augmentation du diamètre moyen n'est obtenue.

La **Figure IV-20** présente le meilleur ajustement obtenu pour les données de l'irradiation en double faisceau simultané Au & Fe à 25 °C, pour lequel une augmentation artificielle de température de + 500 °C a été appliquée :

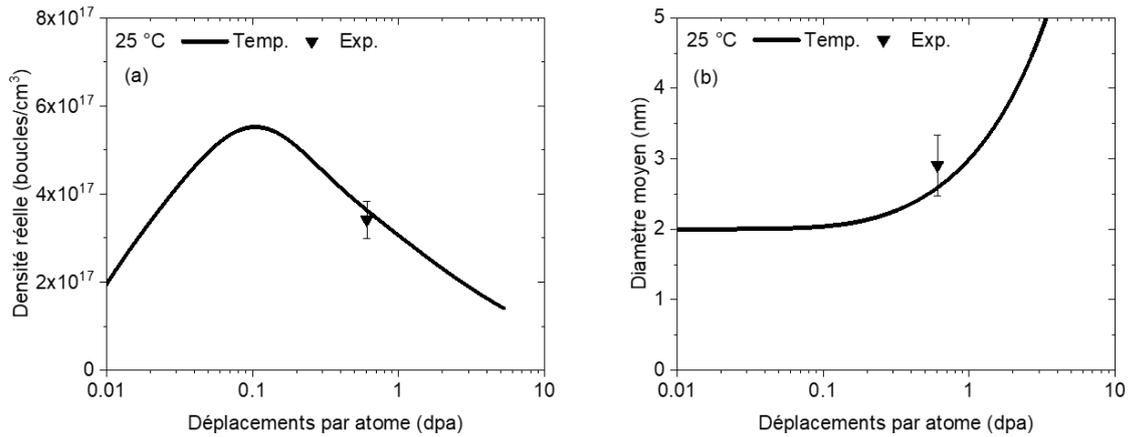


Figure IV-20 : Résultats du modèle Rate Theory qui fonctionnent, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d' UO_2 irradié simultanément avec des ions Au & Fe à 25 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,0 nm.

Comme énoncé précédemment, la présence d'un unique point expérimental ne permet pas de conclure sur la cinétique. Cependant, il est intéressant de constater qu'une augmentation du diamètre moyen est enfin obtenue, avec, à niveau d'endommagement donné, une valeur expérimentale proche de la valeur du modèle. De plus, pour ce même niveau d'endommagement, la valeur expérimentale de densité est elle aussi proche de la valeur du modèle. Cette tendance est donc en bon accord avec les résultats en double faisceau simultané dans les lames minces irradiées (Xe & Si), à savoir que dans le disque irradié aussi il apparaît que l'effet des pertes d'énergie électronique est capturé par le modèle via une augmentation de température (ici + 500 °C), due à la pointe thermique des ions Fe 27 MeV sur leur passage.

Dans le modèle, l'élévation de température est de + 500 °C et + 615 °C pour les ions Fe 27 MeV et Si 6 MeV, respectivement. En revanche, les travaux expérimentaux de M. Bricout [72] montrent que plus le niveau de pertes d'énergie électronique est élevé, plus les boucles grossissent (allant jusqu'à se transformer en lignes dans le cas des ions Fe 27 MeV). Ainsi, en lien avec les résultats du modèle iTS, il est probable qu'en réalité l'élévation de température soit plus importante pour les ions Fe. En effet, les pertes d'énergie électronique des ions Fe 27 MeV sont environ 2 fois supérieures à celles des ions Si 6 MeV. Non seulement la trace des ions Fe est localement plus grande (et donc active la diffusion d'un plus grand nombre de défauts, cf. Chapitre I, **Figure I-27**), mais l'énergie déposée est plus importante et sur un temps plus long. De ce fait, l'élévation de température induite par le passage des ions devrait être plus élevée pour les ions Fe 27 MeV que pour les ions Si 6 MeV. Malgré cela, il faut rappeler qu'un seul point n'est pas suffisant pour conclure sur la cinétique globale. Peu importe la valeur, le fait que la tendance indique une élévation de température dans le cas du double faisceau simultané, à la fois dans les lames minces et disques irradiés, est en bon accord avec les expériences à 25 °C et les simulations du modèle iTS de M. Bricout [72].

2.3.2.2. Ajustement des données en double faisceau simultané Au & Fe à 800 °C

Comme mentionné précédemment, les résultats obtenus à 800 °C pour l'irradiation en double faisceau simultané sont très différents des résultats observés à 25 °C dans ce travail et dans les études précédentes de notre équipe. Tous les essais précédemment réalisés pour les autres conditions d'irradiation ont été testés ici. La **Figure IV-21** présente les résultats de ces essais sur l'ajustement des données de l'irradiation en double faisceau simultané Au & Fe à 800 °C :

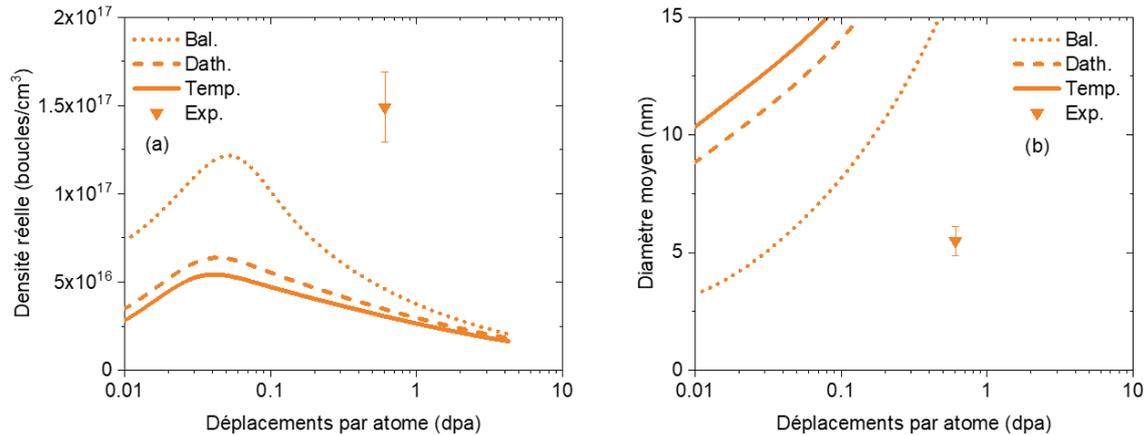


Figure IV-21 : Résultats du modèle Rate Theory qui ne fonctionnent pas, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d'UO₂ irradié simultanément avec des ions Au & Fe à 800 °C. Les lignes (en tirets ou pointillés) et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,0 nm.

Dans un premier temps, le modèle a été testé avec les paramètres tels que définis pour les pertes d'énergie balistique dans les disques irradiés (lignes en pointillés). Ces paramètres ne fonctionnent pas, ici l'augmentation de densité n'est pas suffisante, alors que l'augmentation du diamètre moyen est déjà bien trop importante. Dans un second temps, le modèle a été testé en ajoutant une composante athermique très élevée, à savoir 1×10^{-14} cm²/s (lignes en tirets). Peu importe la valeur de composante athermique utilisée, cette modification ne fonctionne pas : la densité diminue et le diamètre moyen augmente par rapport aux paramètres des pertes d'énergie balistique. Enfin, le modèle a été testé en ajoutant une augmentation de température, qui correspond ici à la valeur qui fonctionne pour ajuster les données en double faisceau simultané à 25 °C, à savoir + 500 °C (lignes pleines). Cette modification ne fonctionne pas, pour les mêmes raisons que dans le cas de l'ajout d'une composante athermique. Ainsi, aucun des essais déjà réalisés pour les conditions d'irradiation précédentes n'a été concluant ici. Il fallait donc modifier un autre paramètre ou en ajouter un nouveau pour parvenir à ajuster ces données.

La **Figure IV-22** présente le meilleur ajustement obtenu pour les données de l'irradiation en double faisceau simultané Au & Fe à 800 °C, pour lequel, en plus de l'augmentation artificielle de température de + 500 °C, la diffusion des lacunes d'uranium a été activée :

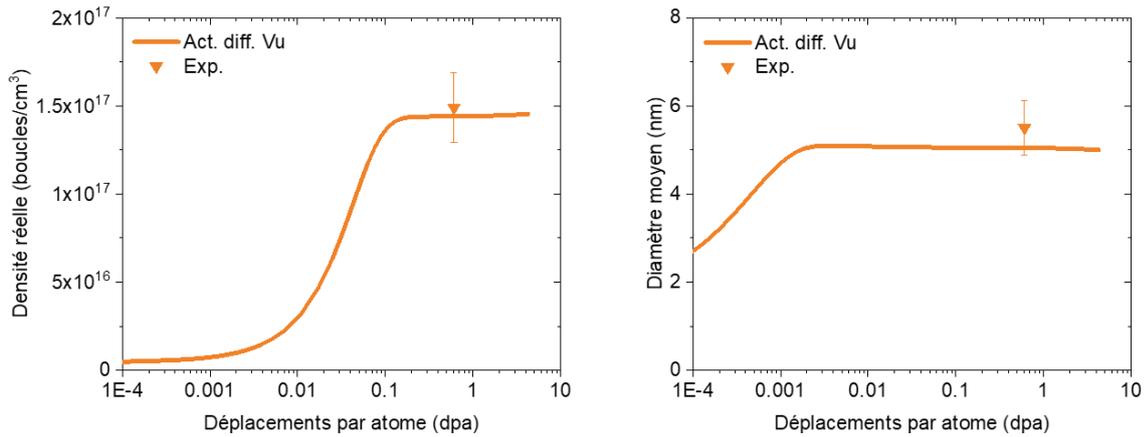


Figure IV-22 : Résultats du modèle Rate Theory qui fonctionnent, comparés aux données expérimentales, concernant l'évolution (a) de la densité et (b) du diamètre moyen des boucles de dislocation dans un disque d'UO₂ irradié simultanément avec des ions Au & Fe à 800 °C. Les lignes pleines et les points correspondent aux résultats du modèle et aux données expérimentales, respectivement. Le rayon initial est fixé à 1,0 nm.

Une fois de plus, la présence d'un unique point expérimental ne permet pas de conclure sur la cinétique. Néanmoins, à ce niveau d'endommagement donné, les valeurs du modèle de densité et de diamètre moyen des boucles sont très proches des valeurs expérimentales. D'après le modèle, pour ce niveau d'endommagement, la densité se trouve dans une phase de saturation (après l'augmentation). Concernant le diamètre moyen, son augmentation se produit dès de très faibles niveaux de dpa (< 0,001 dpa). Ceci signifie que la diffusion des défauts est si importante que des interstitiels sont immédiatement absorbés par les boucles dès le début de l'irradiation. Au-delà de 0,001 dpa, une phase de saturation est observée avec une légère diminution est observée en fin de cinétique. Normalement, une diminution de taille n'est pas possible dans le modèle tel que défini jusqu'ici (cf. Chapitre II, partie 3.). Cependant, les modifications opérées pour obtenir cet ajustement tiennent compte d'un mécanisme de diminution de taille, qui sera expliqué dans ce qui suit.

Cet ajustement a été obtenu à 1300 °C (800 + 500 °C), en activant la mobilité des lacunes d'uranium, sans que cette dernière n'impacte tous les résultats du modèle RT obtenus jusqu'ici. Ainsi, pour obtenir cet ajustement, deux modifications ont été apportées au modèle RT.

La première consistait à réduire l'énergie de migration des lacunes d'uranium. Cette dernière était auparavant fixée volontairement à une valeur très haute (3,9 eV) pour s'assurer que ces lacunes ne diffusaient pas dans le modèle. De ce fait, la valeur a été réduite pour atteindre une nouvelle valeur de 3,375 eV (meilleur ajustement). Cette valeur a ensuite été appliquée dans l'ensemble des résultats précédents du modèle : elle ne change aucune cinétique entre -180 et 800 °C (régime balistique ou couplage). Ceci signifie qu'elle devient suffisamment basse pour activer la diffusion des lacunes d'uranium dans le cas de l'irradiation Au & Fe à 800 °C, tout en restant suffisamment haute pour n'avoir aucun impact dans le reste des calculs.

La deuxième modification s'applique à la relation qui régit le rayon moyen des boucles (cf. Chapitre II, équation (2.15)). Cette dernière devient :

$$\frac{dR_L}{dt} = 3\Omega_0 \frac{2\pi r_0}{b} (j_i^L - j_v^L) \quad (4.1)$$

Avec j_v^L le flux de lacunes à la surface des boucles (en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Précédemment, il était expliqué qu'en raison de la très faible mobilité des lacunes d'uranium, le terme j_v^L devenait négligeable (cf. Chapitre II, partie 3.). Du fait de l'activation de leur diffusion, ce terme ne peut plus être négligé. De ce fait, il est dorénavant pris en compte dans l'évolution du rayon. Il ajoute le tout premier mécanisme de diminution de la taille des boucles (absent jusque-là dans le modèle) : la diminution de la taille d'une boucle par absorption de lacunes. C'est pour cette raison qu'une légère diminution du diamètre moyen est observée (cf. **Figure IV-22(b)**). Le terme j_v^L reste négligeable jusqu'à 800 °C dans les résultats précédents du modèle, y compris avec la nouvelle valeur d'énergie de migration des lacunes d'uranium égale à 3,375 eV.

Ainsi, il apparaît que l'effet des pertes d'énergie électronique des ions Fe 27 MeV à 800 °C induit l'activation des lacunes d'uranium. Dans le modèle et dans la réalité, ces dernières peuvent se recombinaison, s'annihiler aux surfaces libres ou être absorbées par les boucles, réduisant ainsi leur taille. En réalité, elles peuvent aussi s'agglomérer avec d'autres lacunes pour former des objets lacunaires plus grands. Cela justifierait pourquoi plus d'objets lacunaires sub-nanométriques sont observés dans le cas de l'irradiation Au & Fe à 800 °C (cf. **Figure IV-14**).

Cependant, le modèle est trop simple et ne permet pas de le confirmer. Tel quel, il ne considère pas l'évolution des objets lacunaires plus grands qu'une mono-lacune. Pour aller plus loin, il faudrait ajouter cette évolution, en ajoutant dans le code des équations similaires à celles qui s'appliquent sur les boucles interstitielles.

En complément, via des caractérisations par PAS de travaux de recuits dans UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV, M. Gérardin [58] met en évidence une étape d'évolution des défauts lacunaires liés à l'uranium entre 600 et 1100 – 1300 °C. Pendant cette étape, une variation des proportions entre les différents défauts est observée, et il est proposé que les mécanismes d'agglomération et de dissolution sont en compétition. Dans ce travail, il est donc possible que la migration des lacunes d'uranium induise la formation de plus d'objets lacunaires sub-nanométriques, mais dont la taille détectable au MET n'évolue pas (comme dans les autres conditions d'irradiation), à cause d'un phénomène de dissociation à cette température.

2.4. Mise en évidence de boucles fautées dans UO₂

Des mesures supplémentaires par MET de manière *ex situ* ont été réalisées sur une des lames minces irradiées sur la plateforme JANNuS Orsay (Série A), afin d'étudier la présence de boucles fautées avec des vecteurs de Burgers selon $\langle 111 \rangle$. Celles-ci ont été effectuées avec le MET du LECA-STAR (cf. Chapitre II, sous-partie 2.1.). En raison de la disponibilité des échantillons, cette caractérisation n'a pu être réalisée que dans la lame mince irradiée en double faisceau simultané avec des ions Xe & Si.

Pour identifier ces boucles fautées, la technique d'imagerie en champ sombre Rel-Rod a été utilisée à un grandissement élevé pour obtenir une meilleure résolution sur les petits objets. Cette technique permet d'imager les boucles fautées en utilisant les effets de diffraction de structure fine associés à la faute d'empilement induite par la boucle. Pour plus de détails sur la mise en œuvre de cette méthode d'imagerie, le lecteur peut se référer à l'étude de Bawane *et al.* [125]. Les résultats de ces caractérisations supplémentaires sont présentés sur la **Figure IV-23** :

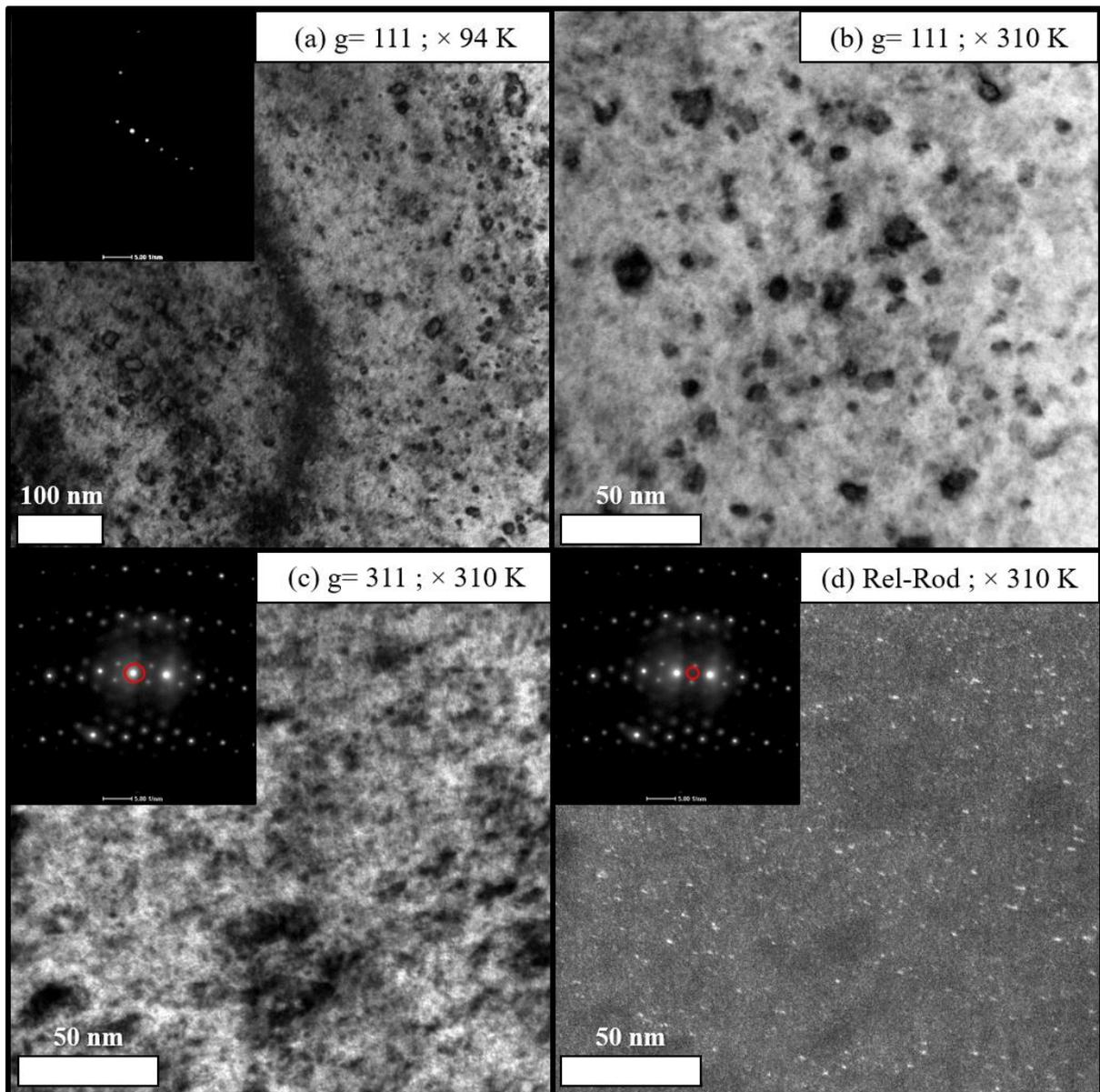


Figure IV-23 : Images MET d' UO_2 acquises à 25 °C après irradiation à -180 °C en double faisceau simultané avec des ions Xe & Si à une fluence de 2×10^{14} Xe/cm². Les images ont été enregistrées en mode champ clair avec des vecteurs de diffraction selon (a–b) $\langle 111 \rangle$ et (c) $\langle 311 \rangle$, puis (d) en mode champ sombre en condition Rel-Rod. Les encadrés montrent les clichés de diffraction. Le grandissement utilisé est indiqué en haut à droite pour chaque image.

À notre connaissance, aucune observation expérimentale n'est disponible dans la littérature concernant ces boucles fautées dans UO_2 . Probablement parce qu'elles seraient trop petites pour être observées et/ou caractérisées dans des conditions d'imagerie en champ clair conventionnelles et en utilisant le critère d'extinction ($g \cdot b = 0$). En effet, les très petites boucles (< 1 nm) présentent souvent un contraste très faible ou sont complètement invisibles dans des conditions d'imagerie champ clair. La technique Rel-Rod en champ sombre a donc été utilisée pour révéler la présence de petites boucles fautées avec des vecteurs de Burgers selon $\langle 111 \rangle$ (**Figure IV-23(d)**). La densité mesurée de ces boucles est de $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{17}$ boucles/cm³. En ce qui concerne leur taille, bien que difficile à mesurer, le diamètre moyen est d'environ 1,0 nm. Toutes les boucles fautées mesurées ont un diamètre inférieur à 2 nm, ce qui est en bon accord avec les modélisations de Chartier *et al.* [70] et de Le Prioux *et al.* [71].

La présence de ces boucles fait s'interroger sur la pertinence d'utiliser des facteurs correctifs sur la densité de boucles (cf. Chapitre II, **Tableau II-4**), ces derniers étant définis pour une répartition homogène de boucles de dislocation avec des vecteurs de Burgers selon les directions $\langle 110 \rangle$. Il est donc nécessaire de déterminer si des boucles fautées ont pu être confondues avec des boucles parfaites lors du comptage. Pour cela, il faut comparer comment sont comptées ces boucles selon le mode d'imagerie et le grandissement utilisé.

Pour ce faire, la distribution des diamètres des boucles fautées observées en champ sombre (Rel-Rod, **Figure IV-23(d)**) a été comparée, pour le même grandissement, à la distribution des diamètres des boucles observées en champ clair (**Figure IV-23(b)**). Pour également prendre en compte l'effet du grandissement sur le comptage des boucles, des mesures ont été réalisées à plus faible grandissement en champ clair (**Figure IV-23(a)**). Ces différentes distributions des diamètres des boucles sont représentées, ainsi que comparées avec celle obtenue à partir des images MET réalisées en condition *in situ* (cf. **Figure IV-3(f)**), sur la **Figure IV-24** :

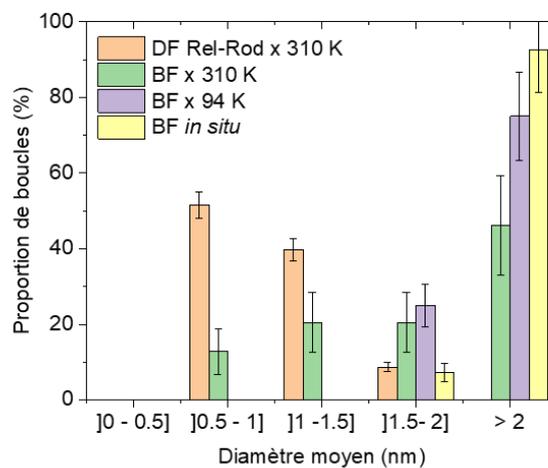


Figure IV-24 : Distribution des diamètres des boucles pour différentes conditions d'imagerie et différents grandissements : champ clair avec un vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$ à $\times 94$ K (**Figure IV-23(a)**) ou $\times 310$ K (**Figure IV-23(b)**), champ clair en condition *in situ* (faible grandissement), et champ sombre en condition Rel-Rod DF à $\times 310$ K (**Figure IV-23(d)**).

Pour commencer, la distribution en champ sombre Rel-Rod ne révèle que les boucles fautées (100 % des boucles observables dans cette condition). La distribution montre que, bien qu'une petite proportion de boucles (environ 10 %) ait un diamètre supérieur à 1,5 nm, la plupart d'entre elles (environ 90 %) ont un diamètre compris entre 0,5 et 1,5 nm. 90 % des boucles fautées ont donc une taille inférieure à 1,5 nm. Si on compare, pour le même grandissement ($\times 310$ K), avec la distribution en champ clair, montre qu'environ 50 % des boucles mesurées ont un diamètre supérieur à 2 nm. Celles-ci sont donc des boucles parfaites avec un vecteur de Burgers selon $\langle 110 \rangle$. Ainsi, pour ce grandissement, en passant simplement du champ sombre Rel-Rod au champ clair, la moitié des boucles observées ne sont déjà pas des boucles fautées.

Ensuite, le grandissement peut avoir un effet sur le comptage des boucles. La distribution en champ clair à faible grandissement ($\times 94 \text{ K}$) montre que toutes les boucles mesurées ont un diamètre supérieur à 1,5 nm, dont la plupart d'entre elles ($> 75 \%$) ont un diamètre supérieur à 2 nm. Ce résultat n'est pas surprenant puisque le grandissement a un impact à la fois sur la taille limite observable et la qualité du contraste des petites boucles, ainsi que sur les statistiques de comptage. Par rapport au grandissement précédent, on passe de la moitié des boucles à trois quarts d'entre elles qui ne peuvent pas être des boucles fautées. Enfin, la distribution en champ clair sur les images acquises en condition *in situ* (faible grandissement), montre que seulement environ 10 % des boucles comptées ont un diamètre compris entre 1,5 et 2 nm, ce qui peut correspondre aux boucles fautées.

Ainsi, travailler à de faibles grandissements limite de manière importante l'observation nette de ces petites boucles fautées. La plupart d'entre elles sont trop petites, voire invisibles en champ clair, et ne sont pas prises en compte. Dans ce travail, il semble que seule une faible proportion de boucles fautées aurait pu être confondue avec des boucles parfaites. Cette proportion est estimée à moins de 10 % du total des boucles comptées dans ce travail. De ce fait, l'utilisation du facteur correctif sur la densité de boucles parfaites est acceptable. Pour de futurs travaux dans UO_2 , il conviendra de tenir compte de la présence de ces petites boucles fautées.

3. Etude par spectroscopie Raman

Les résultats concernant la spectroscopie Raman dans le régime balistique, à différentes températures, ont permis de dresser des hypothèses quant à la nature de certaines bandes du spectre Raman d' UO_2 qui évoluent avec l'irradiation et la température. Ceci a été introduit dans le chapitre III.

À présent, les résultats obtenus, à ces mêmes températures, sur l'effet couplé entre les pertes d'énergie balistique et électronique vont être présentés puis discutés en lien avec les interprétations précédemment proposées (cf. Chapitre III, sous-partie 3.4.). Les données expérimentales présentées dans cette troisième partie sont issues des Séries C et D (cf. Chapitre III, **Figure III-1**).

3.1. Etude de l'effet de la température d'irradiation sur le couplage

3.1.1. Etude *in situ* du couplage à -180°C (Série C)

Une irradiation en double faisceau simultané avec des ions Au & Fe a été réalisée à -180°C sur un disque d' UO_2 sur la plateforme JANNuS Saclay et suivie par Raman *in situ*. Les évolutions des bandes caractéristiques d' UO_2 , comparées avec celles pendant l'irradiation à -180°C en simple faisceau avec des ions Au 4 MeV, sont représentées en fonction de la fluence sur la **Figure IV-25** :

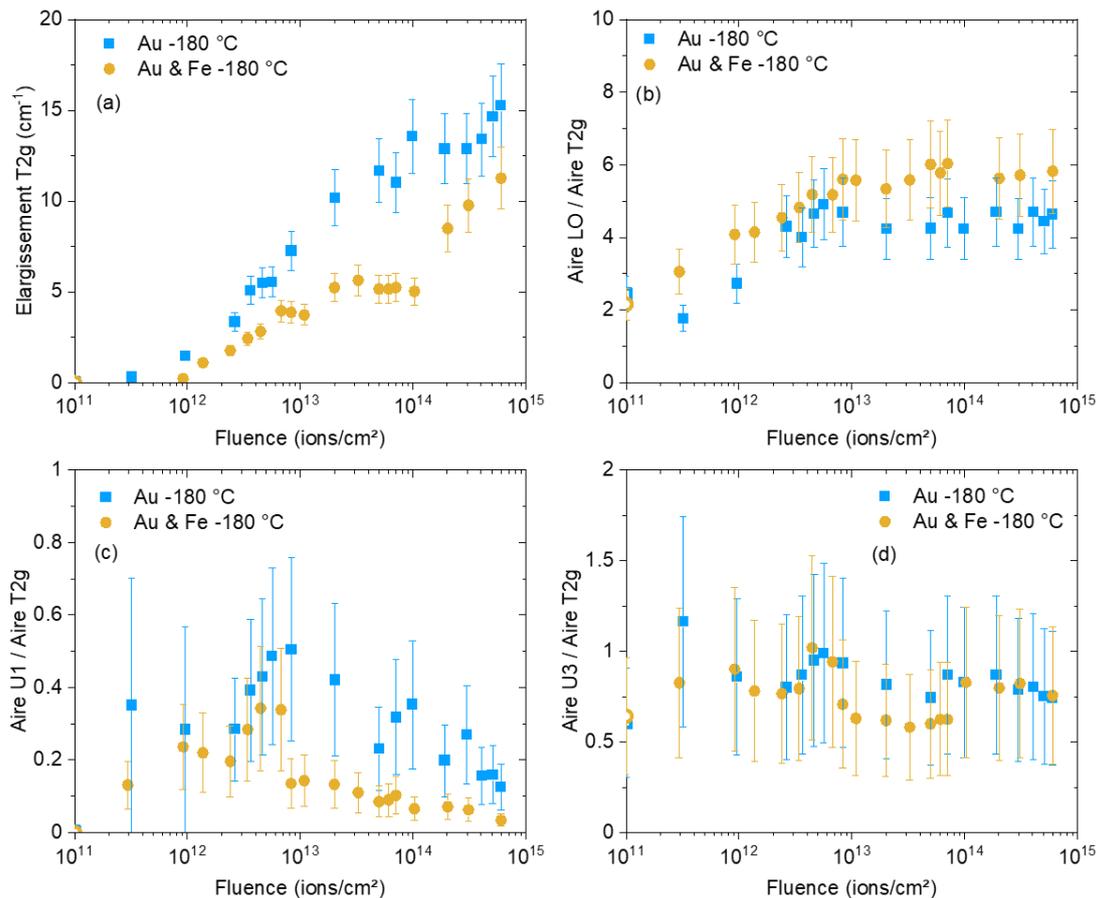


Figure IV-25 : Évolutions des bandes caractéristiques d' UO_2 en fonction de la fluence, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g}, et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 pendant l'irradiation à -180°C avec des ions Au 4 MeV en simple et double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV. Les symboles vides représentent les points à fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à -180°C .

En ce qui concerne la bande T_{2g} , pour l'irradiation Au & Fe elle s'élargit puis se stabilise à partir de 2×10^{13} Au/cm². Elle reste stable entre 2×10^{13} et 1×10^{14} Au/cm², puis elle s'élargit à nouveau jusqu'à la fluence finale (6×10^{14} Au/cm²). Son évolution est différente de celle de l'irradiation Au seul, pour laquelle il n'y a aucune stabilisation entre 2×10^{13} et 1×10^{14} Au/cm². De plus, à une fluence donnée, une différence est constatée entre les deux modes d'irradiation, avec la valeur d'élargissement qui est plus élevée pour l'irradiation Au que pour l'irradiation Au & Fe. Concernant l'évolution des aires normalisées pour l'irradiation Au & Fe, celle de la bande LO augmente en début d'irradiation et se stabilise rapidement en fluence, vers 8×10^{12} Au/cm². Son évolution est très similaire à celle de l'irradiation Au. Seule la stabilisation semble se produire légèrement plus tard par rapport à l'irradiation Au (3×10^{12} Au/cm²), et la tendance indique un niveau de stabilisation légèrement plus élevé. Pour la bande U1, l'aire normalisée augmente en début d'irradiation jusqu'à 1×10^{12} Au/cm², puis semble peu évoluer jusqu'à 2×10^{12} Au/cm². Au-delà, elle semble augmenter rapidement jusqu'à 7×10^{12} Au/cm², avant de diminuer rapidement jusqu'à 8×10^{12} Au/cm², puis progressivement jusqu'à la fin de l'irradiation. Son évolution ressemble à celle de l'irradiation Au, mais par rapport à cette dernière la diminution se produit plus rapidement en fluence. De plus, au-delà de cette diminution, une différence est observée entre les deux modes d'irradiation, avec la valeur d'aire normalisée qui est plus basse pour l'irradiation Au & Fe que pour l'irradiation Au. Pour la bande U3, l'aire normalisée augmente légèrement en début d'irradiation, avant de se stabiliser. Il se pourrait qu'une légère diminution ait lieu entre 1×10^{13} et 1×10^{14} Au/cm², avant que l'aire normalisée ne revienne au même niveau de stabilisation. Cependant, compte-tenu des incertitudes, il n'est pas possible de conclure dessus ; son évolution est donc très similaire à celle de l'irradiation Au.

3.1.2. Etude *in situ* du couplage à 25 °C (Série C)

Une irradiation en double faisceau simultané avec des ions Au & Fe a été réalisée à 25 °C sur un disque d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Saclay et suivie par Raman *in situ*. Les évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂, comparées à celles après les irradiations à 25 °C en simple faisceau avec des ions Au 4 MeV (suivi *in situ* et caractérisations *ex situ*), sont représentées en fonction de la fluence sur la **Figure IV-26** :

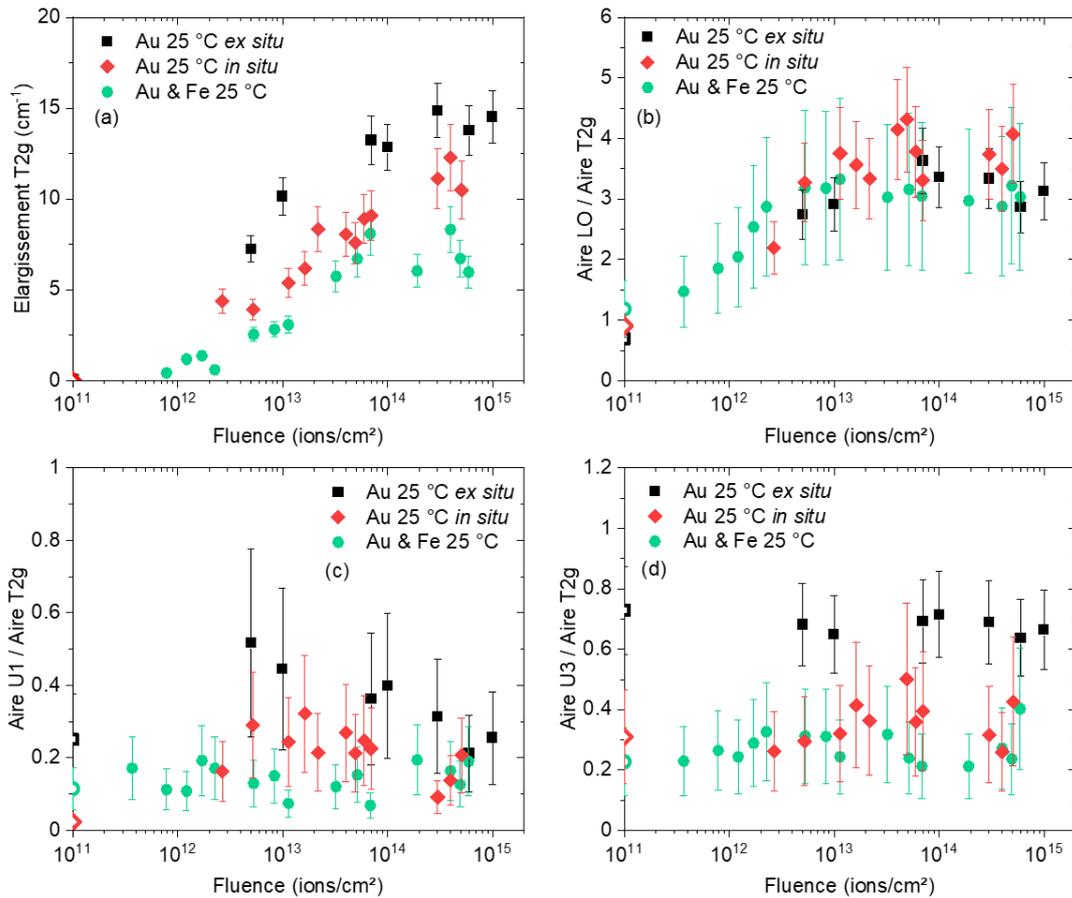


Figure IV-26 : Évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ en fonction de la fluence, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g}, et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 pendant ou après l'irradiation à 25 °C avec des ions Au 4 MeV en simple et double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV. Les symboles vides représentent les points à fluence 0 (échantillons non-irradiés) acquis à 25 °C.

Concernant la bande T_{2g}, pour l'irradiation Au & Fe elle s'élargit et semble se stabiliser vers 5×10^{13} Au/cm². Son évolution est similaire à celle de l'irradiation Au, sauf qu'une différence du niveau de stabilisation est observée, plus bas pour l'irradiation Au & Fe que pour l'irradiation Au (dans les deux conditions). Il semble que la largeur se stabilise légèrement plus tôt en fluence pour l'irradiation Au & Fe par rapport à l'irradiation Au. En ce qui concerne l'évolution des aires normalisées pour l'irradiation Au & Fe, celle de la bande LO augmente rapidement en fluence et se stabilise vers 5×10^{12} Au/cm². Son évolution est identique à celle de l'irradiation Au. Les deux modes d'irradiation semblent se stabiliser vers la même fluence. Pour la bande U1, son intensité est proche de celle de l'échantillon non-irradié, et son aire normalisée ne montre pas d'évolution pour l'irradiation Au & Fe. Son évolution est différente de celle de l'irradiation Au, dont la diminution de l'aire normalisée de la bande U1 n'est pas retrouvée ici. Pour la bande U3, l'aire normalisée ne semble pas évoluer pour l'irradiation Au & Fe non plus. Son évolution est similaire avec celle de l'irradiation Au. Seul le niveau de stabilisation varie, il est plus élevé pour la condition Raman *in situ*.

3.1.3. Étude *ex situ* du couplage à 800 °C (Série D)

Des irradiations en double faisceau simultané avec des ions Au & Fe ont été réalisées à 800 °C sur des disques d'UO₂ sur la plateforme JANNuS Saclay et caractérisées après les irradiations par acquisitions Raman *ex situ* à 25 °C. Les évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂, comparées à celles après les irradiations à 800 °C en simple faisceau avec des ions Au 4 MeV (caractérisations *ex situ* à 25 °C), sont représentées en fonction de la fluence sur la **Figure IV-27** :

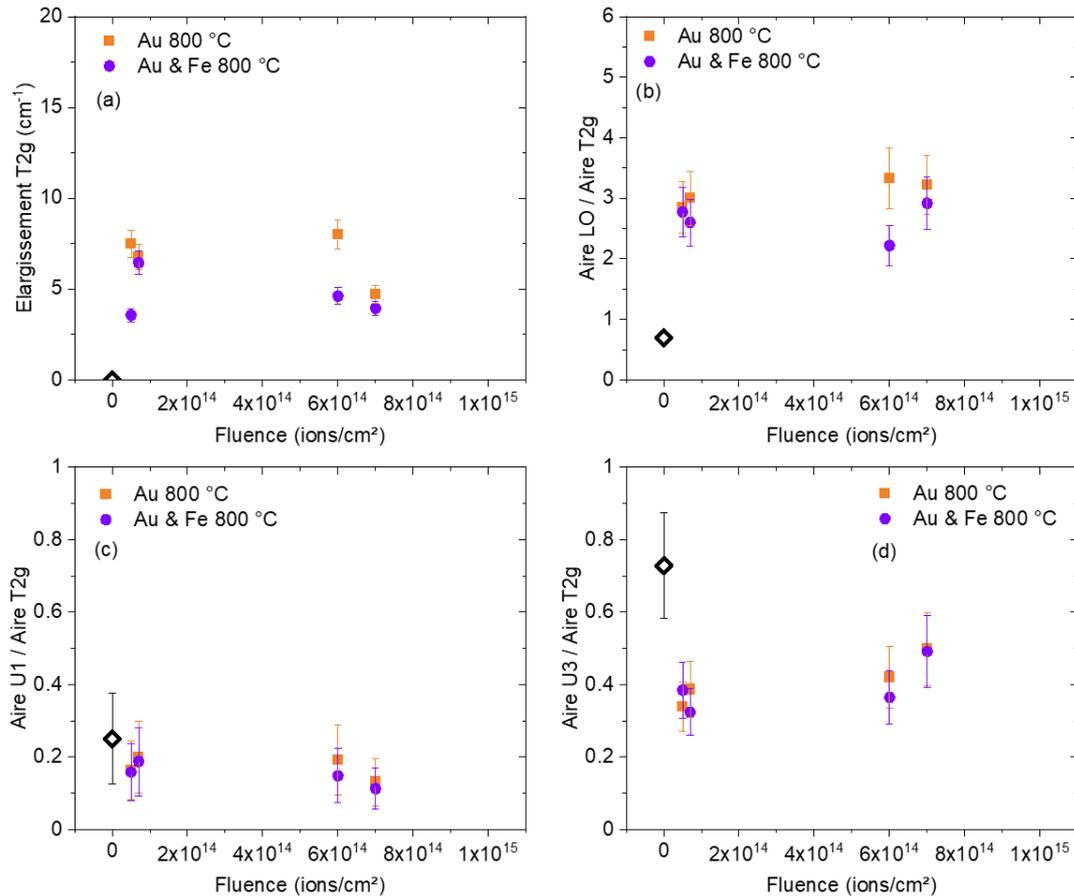


Figure IV-27 : Évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ en fonction de la fluence, avec (a) l'élargissement de la bande T_{2g}, et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 après les irradiations à 800 °C avec des ions Au 4 MeV en simple et double faisceau simultané avec des ions Fe 27 MeV. Le symbole vide représente le point à fluence 0 (échantillon non-irradié) acquis à 25 °C.

En ce qui concerne la bande T_{2g}, pour l'irradiation Au & Fe elle s'élargit jusqu'à 7×10^{13} Au/cm², puis semble diminuer entre 7×10^{13} et 7×10^{14} Au/cm². Son évolution est plutôt différente de l'irradiation Au, dont la largeur apparaît constante entre 5×10^{13} et 6×10^{14} Au/cm² puis diminue à 7×10^{14} Au/cm². En ce qui concerne l'évolution des aires normalisées pour l'irradiation Au & Fe, celle de la bande LO augmente rapidement en fluence et se stabilise à 5×10^{13} Au/cm², bien qu'une légère diminution soit observée à 6×10^{14} Au/cm². Son évolution est très similaire à celle de l'irradiation Au, avec la même fluence de stabilisation. Pour la bande U1, elle est faiblement observable et son aire normalisée ne semble pas évoluer avec l'irradiation. Son évolution est identique à celle de l'irradiation

Au. Pour la bande U3, l'aire normalisée diminue en début d'irradiation puis se stabilise, avec une possible augmentation en fin d'irradiation. Son évolution est identique à celle de l'irradiation Au.

3.2. Discussion

Pour discuter des résultats obtenus par spectroscopie Raman sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique, ainsi que du rôle de la température d'irradiation, il est important de rappeler ce qui a été mis en évidence précédemment.

D'une part, concernant l'évolution des boucles de dislocation, les résultats expérimentaux et le modèle indiquent un effet de pointe thermique, induit par le passage des ions Fe 27 MeV. Cette élévation locale de température résulte en l'activation de la diffusion des défauts ponctuels dans ces zones impactées par le passage des ions Fe. À 25 °C, une diminution de la densité de boucles, et un grossissement de ces dernières, sont observés par rapport à l'irradiation Au seul. À 800 °C, un phénomène inverse est observé, où plus de boucles, plus petites, sont observées par rapport au cas du régime balistique pur. Le modèle RT suggère que l'activation de la diffusion des lacunes d'uranium est à l'origine de cette évolution différente des boucles de dislocation.

D'autre part, concernant l'interprétation des bandes du spectre Raman d'UO₂ qui évoluent avec l'irradiation, dans le chapitre III, il a été proposé que :

- La bande T_{2g} donne une information globale sur l'évolution des défauts ponctuels. Elle pourrait être plus sensible à des interstitiels qu'aux lacunes ;
- La bande LO est peut-être liée à des défauts lacunaires (dont il n'est pas possible de conclure sur la taille) ;
- L'évolution de la bande U1 est peut-être associée aux interstitiels d'uranium chargés 3+, dont la migration pourrait s'activer entre 200 et 300 °C ;
- La bande U3 n'évolue ni avec l'irradiation, ni avec la température avant ou après l'irradiation de manière cohérente.

Comme précédemment, chacune de ces bandes va être discutée individuellement. La **Figure IV-28** dresse le bilan de l'ensemble des évolutions des bandes caractéristiques d'UO₂ irradié avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 800 °C en simple et double faisceau simultanément avec des ions Fe 27 MeV :

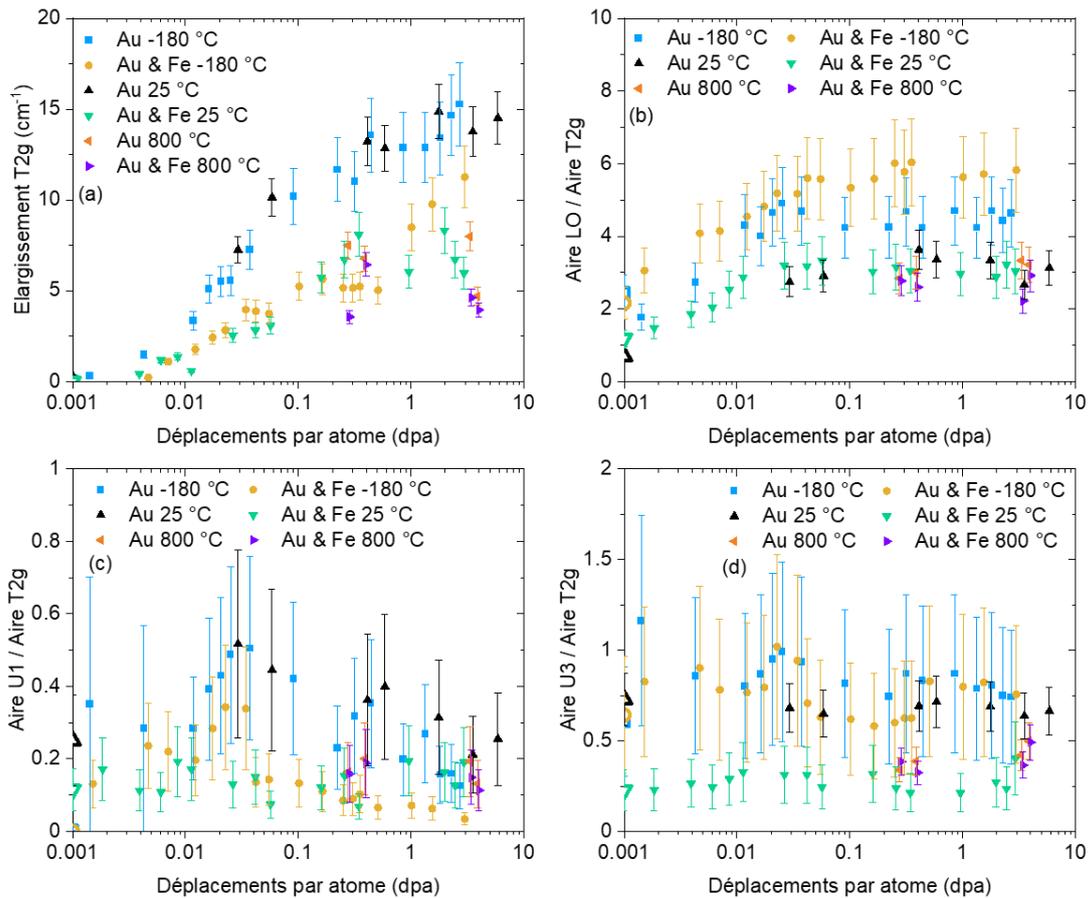


Figure IV-28 : Bilan des résultats de ce travail sur (a) l'élargissement de la bande T_{2g} , et l'aire (normalisée par rapport à l'aire de la bande T_{2g}) de la bande (b) LO, (c) U1 et (d) U3 pendant ou après les irradiations à -180, 25 et 800 °C avec des ions Au 4 MeV en simple et double faisceau simultanément avec des ions Fe 27 MeV. Les symboles vides représentent les points à dpa 0 (échantillon non-irradié) acquis à -180 ou 25 °C, respectivement.

Concernant la bande T_{2g} , à toutes les températures une différence est observée entre les irradiations en simple et double faisceau, avec des valeurs d'élargissement plus élevées dans le cas de l'irradiation Au que dans le cas de l'irradiation Au & Fe. Cette différence est élevée aux basses températures, tandis que l'écart se réduit à 800 °C (où pour certains niveaux d'endommagement les valeurs sont très proches entre les deux modes d'irradiation). En se basant sur le fait que cette bande est liée aux défauts ponctuels (et peut-être plus sensible à des interstitiels) et que les ions Fe 27 MeV induisent un effet de pointe thermique sur leur passage, il est probable que ces diminutions soient liées à l'activation de leur diffusion, qui résulte en la diminution de leur concentration. En effet, les défauts ponctuels peuvent se recombiner, s'annihiler, être absorbés par les boucles / s'agglomérer pour former des boucles ou disparaître sur d'autres puits (surfaces libres, joints de grains...). Ainsi, en raison de la présence de moins de défauts que dans le cas du régime balistique seul, la largeur de la bande T_{2g} se stabilise plus tôt en dpa, et à un niveau de stabilisation plus faible.

Il est difficile de conclure sur la stabilisation qui est observée dans le cas de l'irradiation Au & Fe aux basses températures. Toutefois, cette stabilisation se produit à un niveau d'endommagement proche entre 25 et -180 °C, et qu'à cette dernière température la bande s'élargit à nouveau après saturation. De plus, il est intéressant de constater que les points de l'irradiation Au à 800 °C sont proches de la cinétique

de l'irradiation Au & Fe à 25 °C. Peut-être que l'élévation de température avec le passage des ions Fe 27 MeV est de cet ordre de grandeur. Malheureusement, en raison d'un unique point expérimental en MET dans cette condition, le modèle Rate Theory ne permet pas de vérifier cet ordre de grandeur.

En ce qui concerne la bande LO, l'évolution de son aire normalisée est très similaire dans toutes les conditions, avec une augmentation puis stabilisation rapide en dpa pour des niveaux d'endommagement proches. La différence du niveau de stabilisation observée entre les irradiations (simple ou double faisceau) à 25 / 800 °C et -180 °C est liée à l'effet de résonance induit par la température d'acquisition (cf. Chapitre III, **Figure III-25(a)**). La tendance indique toutefois un niveau de saturation légèrement plus élevé pour le double faisceau simultané par rapport au simple faisceau. Ainsi, il semble que le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique n'ait pas ou peu d'effet significatif sur cette bande. Concernant son interprétation en lien avec les résultats précédents, la conclusion est plus compliquée. À 25 °C, le couplage entre les pertes d'énergie n'a aucun effet sur la bande LO, en bon accord avec l'évolution des objets lacunaires sub-nanométriques (cf. **Figure IV-14**). Cependant, à 800 °C, une augmentation de la densité d'objets lacunaires sub-nanométriques est observée pour l'irradiation Au & Fe (cf. **Figure IV-14**), alors que la bande LO évolue très peu par rapport à l'irradiation Au seul. Si la diffusion des lacunes d'uranium est activée par le passage des ions Fe 27 MeV à 800 °C (comme suggéré par le modèle RT) et que cette bande est sensible à ces défauts, elle devrait présenter des différences d'évolution entre les deux modes d'irradiation. Ainsi, sans connaître la nature de ces objets lacunaires sub-nanométriques, il n'est pas possible de conclure sur cette bande.

Pour la bande U1, l'aire normalisée évolue de manière similaire entre les irradiations Au / Au & Fe à 800 °C et l'irradiation Au & Fe à 25 °C, avec une bande U1 faiblement observable et qui n'évolue pas ou peu avec l'irradiation. Avec l'augmentation de la température, que ce soit à 800 °C ou avec le phénomène de pointe thermique induit par les ions Fe 27 MeV, l'activation de la diffusion des interstitiels d'uranium va induire leur recombinaison / annihilation / absorption / agglomération. Ainsi, moins d'interstitiels d'uranium sont présents, et la bande U1 est plus faiblement observable. À l'inverse, l'évolution est similaire entre les irradiations Au à -180 / 25 °C et Au & Fe à -180 °C. Des valeurs d'aire normalisée plus basses sont observées pour cette dernière par rapport aux deux premières. Ceci peut indiquer que moins d'interstitiels d'uranium sont disponibles, pour les mêmes raisons de ce qui est détaillé plus haut. L'ensemble de ces interprétations est en bon accord avec le modèle RT, qui montre qu'avec l'augmentation de la température dans le modèle (température d'irradiation, ou avec le passage des ions Fe), la concentration en interstitiels d'uranium diminue. Ainsi, l'évolution de cette bande avec le couplage entre les pertes d'énergie est cohérent avec l'interprétation qu'elle correspond aux interstitiels d'uranium chargés 3+.

Pour la bande U3, en plus des observations précédentes, il apparaît que l'effet du couplage entre les pertes d'énergie non plus n'a aucun effet sur cette bande. En effet, pour chaque condition (dont la valeur initiale d'aire normalisée varie d'un échantillon à l'autre), aucune évolution nette n'est observée. Comme dans le cas du régime balistique, ici il est impossible de conclure sur sa nature.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique dans UO_2 a été étudié. Des caractérisations *in situ* / *ex situ* par MET et spectroscopie Raman ont été réalisées dans des lames minces ou disques d' UO_2 irradiés à plusieurs températures (-180, 25 et 800 °C). Les irradiations ont été réalisées avec des ions dont la contribution électronique est prédominante : soit en simple faisceau, lorsqu'une légère contribution balistique de ces mêmes ions induit déjà un effet de couplage entre leurs pertes d'énergie ; soit en double faisceau simultané, avec des ions de basse énergie favorisant une contribution balistique. Le modèle Rate Theory a été utilisé pour étudier l'effet du couplage sur l'évolution des boucles de dislocation. L'utilisation du modèle avait pour objectif d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu lors du couplage entre les pertes d'énergie électronique et balistique.

Tout d'abord, dans le cas des lames minces directement irradiées à -180 et 25 °C, des ions Si 6 MeV ont été utilisés. Pour ces derniers, un effet de couplage est à prendre en compte entre leurs pertes d'énergie. En effet, selon leur utilisation individuelle ou avec des ions de basse énergie (Xe 0,39 MeV), l'évolution de la microstructure sous irradiation est différente. Dans le premier cas, une augmentation très importante de la densité de boucles se produit à plus faible niveau d'endommagement que dans le cas du régime balistique seul. Dans le deuxième cas, la cinétique d'évolution des boucles de dislocation est accélérée par rapport à celle obtenue dans le cas du régime balistique seul ; avec notamment la transformation des boucles en lignes se produisant pour des niveaux d'endommagement plus faible.

Dans le cas d'une irradiation en simple faisceau, les ions Si n'interagissent qu'avec leurs propres défauts ponctuels. Ceci est capturé par une diffusion accélérée dans le modèle RT. Cette diffusion accélérée peut induire la recombinaison des défauts, leur disparition aux surfaces libres des lames minces, leur absorption sur les boucles ou leur agglomération pour former de nouvelles boucles. Une partie importante des interstitiels s'agglomèrent pour former des boucles, justifiant l'augmentation significative de la densité de boucles observée expérimentalement à faible niveau de dpa. Dans le cas d'une irradiation en double faisceau simultané avec des ions de basse énergie, les ions Si interagissent aussi avec les défauts ponctuels et les boucles générés par les ions favorisant des pertes d'énergie balistique. Ceci est capturé par une élévation de température dans le modèle RT, qui correspond à la pointe thermique des ions Si qui activent la diffusion des défauts ponctuels. En plus d'accélérer tous les mécanismes mentionnés ci-dessus, l'augmentation de la température impacte également la disparition des boucles. Cela correspond expérimentalement à des effets de grossissement par coalescence / transformation des boucles en lignes qui sont susceptibles de se produire plus rapidement en dpa. En effet, les boucles se forment, grossissent et se transforment en lignes à des niveaux d'endommagement plus faibles que dans le régime balistique seul, grâce à l'effet des pertes d'énergie électronique des ions Si.

Concernant le rôle de la température d'irradiation entre -180 et 25 °C, les excitations électroniques et les ionisations sont prédominantes sur son effet dans le cas des ions Si seuls. À l'inverse, son effet n'est pas négligeable dans le cas des ions Si couplés avec des ions de basse énergie, où la transformation des boucles en lignes se produit plus tôt à -180 qu'à 25 °C. Cette différence peut être liée à la mobilité des interstitiels d'oxygène. Cette dernière étant limitée ou favorisée en fonction de la température d'irradiation, elle pourrait impacter le nombre d'interstitiels disponibles pour l'évolution de la microstructure lors du couplage entre les pertes électronique et balistique.

Ensuite, dans le cas des disques irradiés, des ions Fe 27 MeV ont été utilisés, pour lesquels le niveau de pertes d'énergie électronique est environ 2 fois supérieur à celui des ions Si 6 MeV. L'irradiation en double faisceau simultané montre également une accélération de la cinétique d'évolution des boucles à 25 °C (grossissement des boucles et diminution de la densité), comparé au cas balistique seul (Au 4 MeV). Ce phénomène est plus ou moins important avec la profondeur d'irradiation. Il est probablement

en lien avec la quantité d'interstitiels disponibles, en suivant le profil de dpa générés par les ions de faible énergie. Le modèle capture l'effet des ions Fe 27 MeV avec une élévation de température, en bon accord avec les lames minces irradiées. Concernant l'évolution des objets lacunaires sub-nanométriques, le couplage ne montre aucun effet apparent à 25 °C.

Ces résultats dans les lames minces et disques irradiés sont en bon accord avec les expériences à 25 °C réalisées dans les travaux antérieurs de notre équipe [72]. Les résultats du modèle Rate Theory et les simulations du modèle iTS sont en bon accord sur la tendance qui indique une élévation locale de température liée à la pointe thermique des ions de haute énergie. Cependant, contrairement à ce que suggère le modèle RT, il est probable que l'élévation de température soit plus importante dans le cas des ions Fe 27 MeV que dans le cas des ions Si 6 MeV. En effet, comme il est suggéré par le modèle iTS, la trace des ions Fe est localement plus grande et l'énergie déposée est plus importante, cela sur un temps plus long, que la trace des ions Si.

Cependant, le couplage entre les pertes d'énergie n'a pas le même effet sur la microstructure à 800 °C par rapport à 25 °C. En effet, les résultats à 800 °C montrent une microstructure où la densité de boucles est plus élevée, et où les boucles sont plus petites, dans le cas du double faisceau simultané que dans le cas du simple faisceau. De plus, une augmentation de la densité d'objets lacunaires est observée dans le cas du double faisceau. Le modèle RT suggère une activation de la diffusion des lacunes d'uranium dans cette condition. Ces dernières peuvent se recombinaison avec des interstitiels, s'annihiler aux surfaces libres ou être absorbées par les boucles. Il est possible aussi que plus d'entre elles puissent s'agglomérer pour former des objets lacunaires sub-nanométriques. Ceci pourrait expliquer pourquoi leur densité est plus élevée dans ce cas.

Pour la première fois à notre connaissance, des boucles fautées avec un vecteur de Burgers selon (111) ont été mises en évidence expérimentalement dans UO₂ grâce à la technique d'imagerie champ sombre Rel-Rod. Toutes les boucles fautées observées dans ce travail ont un diamètre inférieur à 2 nm, en bon accord avec les modélisations [70,71]. Ces dernières présentent un contraste très faible ou sont complètement invisibles en champ clair, et ne sont que très peu prises en compte dans le comptage à faibles grossissements (tels que ceux utilisés dans ce travail).

Les résultats de spectroscopie Raman sur le couplage entre les pertes d'énergie permettent d'étendre la réflexion sur les interprétations proposées précédemment dans le cas des résultats en régime balistique seul.

Concernant la bande T_{2g}, des diminutions des niveaux de stabilisation sont observées pour les irradiations en double faisceau simultané par rapport au simple faisceau, et ce à toutes les températures. Ceci pourrait correspondre à l'activation de la diffusion des défauts ponctuels avec la pointe thermique des ions Fe 27 MeV. Ces derniers peuvent se recombinaison / s'annihiler / être absorbés par des boucles plus facilement et sur de plus grandes distances, et voient donc leur concentration diminuer. Cette différence est moindre à 800 °C, ce qui pourrait s'expliquer par la mobilité déjà plus importante des défauts ponctuels à cette température par rapport aux basses températures. Ceci est cohérent avec la précédente interprétation que la bande T_{2g} serait liée aux défauts ponctuels, et potentiellement plus sensible aux interstitiels.

L'attribution des défauts lacunaires à la bande LO est cohérente avec les résultats sur le couplage à 25 °C. En effet, l'évolution de son aire normalisée dans le cas de l'irradiation Au & Fe est similaire à celle des objets lacunaires sub-nanométriques dans les mêmes conditions d'irradiation et de température. Cependant, cette interprétation n'est pas cohérente à 800 °C. À cette température, aucune évolution significative n'est observée pour l'aire normalisée de la bande LO, alors que la densité d'objets lacunaires sub-nanométriques augmente. Pour l'interprétation de la nature de la bande LO, il n'est pas possible de conclure sans connaître le type de ces objets lacunaires.

En ce qui concerne la bande U1, cette dernière est plus faiblement observable, ou son aire normalisée n'évolue pas ou peu, lorsque la température d'irradiation est de 800 °C, ou avec la pointe thermique des ions Fe 27 MeV. Ceci peut être attribué à la mobilité des interstitiels d'uranium induisant leur recombinaison / annihilation / absorption / agglomération et donc la diminution de leur concentration. L'attribution des interstitiels d'uranium chargés 3+ à la bande U1 est donc cohérente avec les résultats sur le couplage.

Enfin, la bande U3 ne montrait déjà aucune évolution nette en régime balistique (y compris avec la température d'irradiation / de recuit). Il apparaît que le couplage entre les pertes d'énergie non plus n'a aucun effet sur la bande U3.

Conclusion générale et Perspectives

Afin de mieux appréhender l'évolution du combustible en réacteur, le rôle de la température d'irradiation sur le couplage entre les pertes d'énergie balistique et électronique a été précisé au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, l'objectif était de comprendre l'effet de la température sur l'évolution des défauts ponctuels / étendus dans UO_2 irradié en régime balistique. Dans un second temps, il s'agissait d'étudier l'impact des pertes d'énergie électronique sur les modifications microstructurales induites par les pertes d'énergie balistique, ainsi que l'effet de la température d'irradiation sur ce couplage.

Ainsi, des études à effets séparés ont été réalisées à l'aide d'irradiations aux ions en simple et double faisceau simultané. Ces irradiations, réalisées sur les plateformes JANNuS Orsay et Saclay, ont permis : d'une part, d'étudier l'effet couplé des pertes d'énergie en variant l'énergie des ions pour favoriser une contribution balistique et/ou électronique ; d'autre part, d'étudier le rôle de la température d'irradiation en faisant varier cette dernière entre différentes irradiations réalisées dans les mêmes conditions.

Pour caractériser ces irradiations, deux techniques expérimentales ont été utilisées : la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie Raman. Le MET a permis de caractériser l'évolution des défauts étendus (boucles de dislocation, objets lacunaires sub-nanométriques) soit pendant l'irradiation (*in situ*, sur des lames minces directement irradiées), soit après l'irradiation (*ex situ*, après prélèvement de lames minces par FIB dans des disques irradiés). La spectroscopie Raman a permis de suivre l'évolution du désordre lié aux défauts ponctuels, soit pendant l'irradiation (*in situ*, par acquisition ponctuelle à la température de l'irradiation), soit après l'irradiation (*ex situ*, par cartographie de zone à température ambiante). Ces deux techniques ont ainsi permis d'établir des cinétiques d'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation / des dpa.

Pour compléter les données expérimentales, un modèle Rate Theory simple a été utilisé. Ce dernier a permis : d'une part, d'étudier l'évolution des boucles de dislocation dans le régime balistique à différentes températures, en identifiant les mécanismes mis en jeu selon la température d'irradiation ; d'autre part, d'apporter des éléments de compréhension sur l'effet des pertes d'énergie électronique sur l'endommagement balistique, selon le mode d'irradiation (simple ou double faisceau simultané) et la température d'irradiation.

Dans le régime balistique, l'irradiation provoque la formation de défauts ponctuels (interstitiels et lacunes d'oxygène / uranium), qui peuvent s'agglomérer pour former des défauts étendus : des boucles de dislocation interstitielles [68] et des objets lacunaires sub-nanométriques. Les différentes étapes de l'évolution des défauts ponctuels ou étendus sont affectées par la température d'irradiation et le couplage entre les pertes d'énergie électronique et balistique.

Les températures auxquelles les irradiations ont été réalisées dans ce travail ont été choisies de sorte à se placer dans deux conditions différentes. D'une part, une condition dans laquelle on s'affranchit de l'effet de la température, pour identifier précisément les mécanismes mis en jeu par les pertes d'énergie balistique avec/sans contribution électronique : -180 °C . D'autre part, une condition proche des températures observées en réacteur ($500 - 1100\text{ °C}$), pour se relier à l'étude du combustible : ici 800 °C (et 600 °C dans les travaux précédents de notre équipe).

Ce travail de thèse a permis l'apport de cinétiques d'évolution des boucles de dislocation dans différentes conditions d'irradiations (température, couplage entre les pertes d'énergie, ou encore géométrie de l'échantillon).

Les boucles nanométriques que nous observons au cours des irradiations aux ions sont des boucles parfaites (non fautées) avec des vecteurs de Burgers selon des directions $\langle 110 \rangle$. Cependant, par comparaison avec d'autres matériaux et selon les modélisations proposées dans la littérature, des boucles

fautées, avec des vecteurs de Burgers selon $\langle 111 \rangle$, devraient exister aussi dans UO_2 . Au cours de ce travail de thèse, nous sommes parvenus à les mettre en évidence. À notre connaissance, il s'agit de la première fois où des boucles fautées avec un vecteur de Burgers selon $\langle 111 \rangle$ ont été observées expérimentalement dans UO_2 (grâce à la technique d'imagerie en champ sombre Rel-Rod). Ces boucles fautées avaient toutes un diamètre inférieur à 2 nm, en bon accord avec les modélisations proposées dans la littérature [70,71]. En raison de leur très petite taille et de leur contraste très faible en imagerie conventionnelle en champ clair, ces dernières n'ont été que très peu considérées dans ce travail. Pour de prochains travaux d'irradiation dans UO_2 , il serait pertinent de prendre en compte leur présence lors du comptage des boucles de dislocation, en effectuant des images à plus fort grandissement et en champ sombre.

À basse température (-180 – 25 °C), la nucléation de boucles a lieu essentiellement dans la cascade de collisions en régime balistique. La différence essentielle entre ces deux températures repose sur la mobilité des interstitiels d'oxygène à 25 °C. Ils peuvent se recombinaison ou s'annihiler plus facilement qu'à -180 °C. Ainsi, plus de boucles se forment à -180 °C (plus d'interstitiels sont disponibles pour se regrouper), mais les boucles peuvent être légèrement plus grandes à 25 °C (les interstitiels sont plus facilement absorbés par ces dernières). Aux deux températures, un grossissement des boucles se produit aux niveaux d'endommagement élevés, lorsqu'un recouvrement géométrique des très nombreuses boucles est observé dans l'échantillon. Ces dernières interagissent probablement par des effets de coalescence.

Avec l'effet couplé des pertes d'énergie balistique et électronique, des évolutions différentes sont observées, selon le mode d'irradiation (simple ou double faisceau simultané) et la température. En simple faisceau, la pointe thermique des ions de haute énergie active la diffusion des défauts ponctuels créés par leur passage. Ceci résulte en une augmentation significative de la densité de boucles, qui se produit très rapidement en dpa par rapport au régime balistique pur. Il n'y a aucun effet apparent de la température d'irradiation entre -180 et 25 °C dans cette condition. En revanche, lorsque les ions de haute énergie sont utilisés en double faisceau avec des ions de basse énergie, ils interagissent aussi avec les défauts générés par ces derniers. L'augmentation locale de température, induite par la pointe thermique des ions de haute énergie, résulte en une accélération de la cinétique d'évolution des boucles. La transformation des boucles en lignes se produit non seulement plus tôt en dpa par rapport au régime balistique pur ; mais elle se produit aussi plus tôt en dpa à -180 qu'à 25 °C, ceci étant toujours en lien probable avec la quantité d'interstitiels disponibles, selon la mobilité des interstitiels d'oxygène. Pour s'affranchir de l'effet de couplage « propre » à l'ion (lorsque sa contribution balistique n'est pas négligeable), il est souhaitable d'utiliser des ions de plus haute énergie.

À présent que les mécanismes sont identifiés à basse température, il est plus aisé de chercher à comprendre ce qu'il se passe en réacteur. À haute température (600 – 800 °C), la migration des défauts ponctuels pilote l'évolution des boucles. Ces dernières se forment majoritairement par agglomération d'interstitiels qui diffusent. Elles grossissent par l'absorption d'amas d'interstitiels. En raison de cette mobilité importante des défauts ponctuels, plus de recombinaisons / annihilation / absorption ont lieu à cette température par rapport aux basses températures. Ainsi, un grossissement important des boucles est observé à des niveaux d'endommagement plus faibles qu'à -180 et 25 °C. Lorsque ces boucles plus grandes sont observées, la densité est significativement plus faible qu'à -180 et 25 °C.

Dans le cas du couplage à 800 °C, le modèle Rate Theory tend vers une possible activation de la diffusion des lacunes d'uranium. Elles peuvent se recombinaison avec des interstitiels ; s'annihiler aux surfaces libres ; mais surtout être absorbées par les boucles et ainsi réduire leur taille ou limiter leur grossissement, en bon accord avec les observations expérimentales. Ces phénomènes résultent ainsi en une microstructure où plus de boucles, qui sont plus petites, sont observées par rapport au régime balistique pur à la même température et à la même fluence. Il est aussi possible qu'elles s'agglomèrent plus facilement. Ceci pourrait justifier pourquoi le couplage à 800 °C est la seule condition d'irradiation

où une évolution singulière des objets lacunaires est observée (dont la densité augmente). Toutefois, il faudrait complexifier le modèle Rate Theory, en ajoutant l'évolution des objets lacunaires, ainsi que préciser la nature de ces objets lacunaires sub-nanométriques, pour confirmer ces phénomènes.

Ce travail de thèse apporte également des résultats sur l'interprétation des bandes du spectre Raman d' UO_2 qui évoluent avec l'irradiation, elles-mêmes directement liées au désordre induit par les défauts ponctuels.

Il apparaît que la bande T_{2g} donne une information globale sur les populations de défauts ponctuels. En lien avec les évolutions de concentrations en défauts ponctuels proposées par le modèle Rate Theory, elle pourrait être plus sensible à des interstitiels. Les travaux de recuit montrent qu'elle s'affine avec la température, où deux paliers associés à la mobilité de défauts ponctuels sont mis en évidence : 200 – 300 °C et 600 °C. Nous attribuons le premier palier à la diffusion des interstitiels d'uranium. Le deuxième palier à 600 °C est associé à un autre type de défauts, sur lequel il n'est pas possible de conclure.

La bande LO semble être liée aux défauts lacunaires en régime balistique. En effet, son évolution est similaire à celle des objets lacunaires sub-nanométriques observés par MET dans ce travail. Cependant, dans le cas du couplage entre les pertes d'énergie, conclure sur sa nature est plus délicat : à 25 °C, son évolution en double faisceau simultané est cohérente avec cette interprétation ; à 800 °C, plus d'objets lacunaires sont observés, mais l'évolution de la bande LO ne présente aucune différence significative entre les deux conditions. Il n'est pas possible de conclure sur cette bande sans identifier d'avantage la nature de ces objets lacunaires sub-nanométriques, par exemple en réalisant des mesures par PAS ou grâce à des calculs de MD.

Nous attribuons la bande U1 aux interstitiels d'uranium chargés 3+. L'évolution de son aire normalisée sous recuit est très sensible au palier d'activation de la diffusion des interstitiels d'uranium (200 – 300 °C). Sa diminution sous irradiation est cohérente avec la diminution de la concentration en interstitiels d'uranium (induite soit par la migration des défauts en température, soit par l'activation de la diffusion des interstitiels d'uranium avec la pointe thermique des ions très énergétiques). Enfin, dans la littérature, cette bande est particulièrement intense dans l' UO_2 dopé avec des éléments métalliques chargés 3+. Cette interprétation est en bon accord avec les calculs de DFT+U, qui établissent que cet état de charge 3+ est plus stable que 4+ pour les interstitiels d'uranium [123].

La bande U3 n'évolue pas de manière claire avec l'irradiation : ni la température (de recuit ou d'irradiation), ni le couplage entre les pertes d'énergie n'ont d'effet sur elle. Sa valeur d'aire normalisée initiale varie d'un échantillon à l'autre, selon la préparation ou le stockage de ce dernier.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la suite de ce travail de thèse.

Premièrement, l'amélioration du modèle Rate Theory : à ce stade, ce modèle RT est satisfaisant. Il présente un bon compromis entre six séries de données expérimentales *in situ* sur l'évolution des boucles de dislocation dans le régime balistique à différentes températures. L'ensemble de ces données sont ajustées avec le même jeu de paramètres. La modification de ces paramètres a permis d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu par l'effet des pertes d'énergie électronique, à la fois pour les lames minces et les disques irradiés. Cependant, la simplicité du modèle l'empêche encore de se rapprocher de la réalité. D'autres améliorations / mécanismes pourraient être ajoutés dans le modèle :

- Amélioration de l'évolution des tailles : en l'état actuel, la condition initiale sur le rayon des boucles ne correspond pas à la réalité. Lorsqu'une petite boucle se forme par agglomération d'interstitiels (amas de deux anti-Schottky), elle est bien trop petite en réalité (6 interstitiels) pour correspondre au rayon initial défini dans le modèle (fixé à au moins 1 nm). Pour améliorer

ce point, il serait intéressant d'ajouter des classes de taille de boucle, en se rapprochant du fonctionnement d'un code de dynamique d'amas.

- Prise en compte d'autres mécanismes de formation de boucles : par exemple, le mécanisme de formation de boucles par accumulation locale d'interstitiels dans la géométrie de l'échantillon.
- Prise en compte de mécanismes précis de disparition de boucles : à ce stade, le terme de disparition des boucles reste trop simple. Pour le préciser, il est nécessaire de le rendre dépendant de la taille des boucles dans le modèle. Il serait intéressant de l'adapter à différents mécanismes de disparition des boucles, tels que la coalescence (qui diminuerait la densité de boucles mais augmenterait leur taille, mécanisme pressenti aux basses températures) ; ou encore, la transformation des boucles en lignes (qui diminuerait le diamètre moyen des boucles, en raison des grandes boucles qui se transforment en lignes).
- Intégrer l'évolution des objets lacunaires : en l'état actuel, les objets lacunaires ne sont pas considérés en raison de l'hypothèse de départ que les lacunes d'uranium sont immobiles. Il est souhaitable de considérer leur évolution, avec par exemple la formation d'amas de défauts lacunaires. Pour cela, il faudrait adapter les équations de formation des boucles interstitielles aux objets lacunaires.

Deuxièmement, ces résultats pourraient grandement bénéficier d'expériences supplémentaires pour compléter les données déjà acquises. En effet, les mécanismes ont bien été identifiés à basse température ; cependant, il reste beaucoup de phénomènes à comprendre à haute / très haute température. Ainsi, les expériences suivantes permettront d'affiner nos conclusions :

- Des irradiations Au & Fe à 800 °C supplémentaires sur la plateforme JANNuS Saclay : étendre l'unique point expérimental à une cinétique plus complète permettrait d'identifier plus précisément l'évolution des défauts étendus et les mécanismes associés.
- Une irradiation en double faisceau simultané à haute température sur la plateforme JANNuS Orsay, suivie par MET *in situ* : une irradiation en double faisceau avec des ions Xe 0,39 MeV et Si 6 MeV à 800 °C serait pertinente pour compléter les résultats obtenus à -180 et 25 °C. De plus, établir une cinétique *in situ* permettrait de vérifier si le mécanisme observé pour l'irradiation Au 4 MeV & Fe 27 MeV à 800 °C est similaire dans ce cas. La combinaison de ces deux expériences (Au & Fe / Xe & Si) apporterait une comparaison directe de l'effet du niveau de pertes d'énergie électronique à 800 °C.
- Une irradiation en simple faisceau avec des ions Au 4 MeV à très haute température (> 1000 °C) et/ou des recuits : il serait intéressant d'essayer d'établir le palier de température de mobilité des lacunes d'uranium, pour confirmer la tendance suggérée par le modèle RT lors de l'irradiation en double faisceau.

Ces perspectives permettront non seulement d'enrichir notre base de données expérimentales sur les effets d'irradiation dans UO₂, mais également d'ouvrir la voie vers le développement de modèles plus complexes pour simuler le comportement d'UO₂ sous irradiation. L'ensemble de cette démarche permettra de mieux comprendre le comportement du combustible en réacteur ; l'objectif final étant de renforcer le caractère prédictif des modèles de comportement physico-chimique, avec une meilleure prise en compte des mécanismes élémentaires.

Bibliographie

- [1] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft, Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 459 (2015) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.029>.
- [2] C. Guéneau, A. Chartier, L. Van Brutzel, 2.02 - Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 21–59.
- [3] D. Staicu, 2.17 - Thermal Properties of Irradiated UO₂ and MOX, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 439–464.
- [4] J.L. Fowler, L. Rosen, Energy Distribution of the Fragments Resulting from the Fission of U 235 and Th 232 by Slow and by Fast Neutrons, *Phys. Rev.* 72 (1947) 926–930. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.72.926>.
- [5] T. Wiss, 2.18 - Radiation Effects in UO₂, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 465–480.
- [6] J.-C. Nimal, *Activation, Techniques de l'Ingénieur* (2002).
- [7] C.M. Diop, *Physique des réacteurs - Les réactions nucléaires, Techniques de l'Ingénieur* (2016).
- [8] M.F. James, Energy released in fission, *Journal of Nuclear Energy* 23 (1969) 517–536. [https://doi.org/10.1016/0022-3107\(69\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0022-3107(69)90042-2).
- [9] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire, EDP sciences, Les Ulis*, 2004.
- [10] Y. Guérin, J. Henckes, *Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium, Techniques de l'Ingénieur* (2008).
- [11] T. Sonoda, M. Kinoshita, I.L.F. Ray, T. Wiss, H. Thiele, D. Pellottiero, V.V. Rondinella, HJ. Matzke, Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO₂ disk fuel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 191 (2002) 622–628. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00622-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00622-5).
- [12] J. Noirot, L. Desgranges, J. Lamontagne, Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials* 372 (2008) 318–339. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.04.037>.
- [13] HJ. Matzke, A. Turos, G. Linker, Polygonization of single crystals of the fluorite-type oxide UO₂ due to high dose ion implantation +, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 91 (1994) 294–300. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96234-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96234-0).
- [14] HJ. Matzke, M. Kinoshita, Polygonization and high burnup structure in nuclear fuels, *Journal of Nuclear Materials* 247 (1997) 108–115. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00081-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00081-0).
- [15] K. Nogita, K. Une, Irradiation-induced recrystallization in high burnup UO₂ fuel, *Journal of Nuclear Materials* 226 (1995) 302–310. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00123-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00123-9).
- [16] K. Une, K. Nogita, T. Shiratori, K. Hayashi, Rim structure formation of isothermally irradiated UO₂ fuel discs, *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 20–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00712-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00712-1).
- [17] J. Noirot, I. Zacharie-Aubrun, 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 (2018) 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.12.002>.
- [18] I. Zacharie-Aubrun, R. Dowek, J. Noirot, T. Blay, M. Cabié, M. Dumont, Restructuring in high burn-up UO₂ fuels: Experimental characterization by electron backscattered diffraction, *Journal of Applied Physics* 132 (2022) 195903. <https://doi.org/10.1063/5.0104865>.
- [19] I.L.F. Ray, H. Thiele, HJ. Matzke, Fission Gas Behaviour during Power Transients in High Burn-Up LWR Nuclear Fuels Studied by Electron Microscopy, in: S.E. Donnelly, J.H. Evans (Eds.), *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, Springer US, Boston, MA, 1991: pp. 457–466. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3680-6_39.
- [20] F. Cappia, K. Wright, D. Frazer, K. Bawane, B. Kombaiyah, W. Williams, S. Finkeldei, F. Teng, J. Giglio, M.N. Cinbiz, B. Hilton, J. Strumpell, R. Daum, K. Yueh, C. Jensen, D. Wachs, Detailed

- characterization of a PWR fuel rod at high burnup in support of LOCA testing, *Journal of Nuclear Materials* 569 (2022) 153881. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153881>.
- [21] H. Stehle, Performance of oxide nuclear fuel in water-cooled power reactors, *J. Nucl. Mater.;* (Netherlands) 153 (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90187-0).
- [22] K. Une, K. Nogita, S. Kashibe, M. Imamura, Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO₂ fuel, *Journal of Nuclear Materials* 188 (1992) 65–72. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90455-T](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90455-T).
- [23] R. Doweck, Les gaz de fission dans les combustibles REP irradiés : un état détaillé à fort taux de combustion, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille, 2021.
- [24] R.M. Cornell, M.V. Speight, B.C. Masters, The role of bubbles in fission gas release from uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 30 (1969) 170–178. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90178-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90178-0).
- [25] R.M. Cornell, An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 38 (1971) 319–328. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(71\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(71)90061-4).
- [26] S. Kashibe, K. Une, 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 (1993) 22–34. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90229-R](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90229-R).
- [27] C. Baker, The fission gas bubble distribution in uranium dioxide from high temperature irradiated sghwr fuel pins, *Journal of Nuclear Materials* 66 (1977) 283–291. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(77\)90117-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(77)90117-9).
- [28] I.L.F. Ray, H. Thiele, Hj. Matzke, Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 188 (1992) 90–95. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90458-W](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90458-W).
- [29] K. Nogita, K. Une, Radiation-induced microstructural change in high burnup UO₂ fuel pellets, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 91 (1994) 301–306. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96235-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96235-9).
- [30] K. Nogita, K. Une, Thermal Recovery of Radiation Defects and Microstructural Change in Irradiated UO₂ Fuels, *Journal of Nuclear Science and Technology* 30 (1993) 900–910. <https://doi.org/10.1080/18811248.1993.9734564>.
- [31] A.D. Whapham, B.E. Sheldon, Radiation damage in uranium dioxide, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 12 (1965) 1179–1192. <https://doi.org/10.1080/14786436508228669>.
- [32] J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, The Stopping Ranges of Ions in Matter, in: *Treatise on Heavy-Ion Science*, Bromley, D.A., 2008.
- [33] J.-P. Crocombette, C. Van Wambeke, Quick calculation of damage for ion irradiation: implementation in Iradina and comparisons to SRIM, *EPJ Nuclear Sci. Technol.* 5 (2019) 7. <https://doi.org/10.1051/epjn/2019003>.
- [34] G.H. Kinchin, R.S. Pease, The Displacement of Atoms in Solids by Radiation, *Reports on Progress in Physics* 18 (1955) 1–51. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/18/1/301>.
- [35] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, *Nuclear Engineering and Design* 33 (1975) 50–54. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(75\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0029-5493(75)90035-7).
- [36] L. Van Brutzel, A. Chartier, J.-P. Crocombette, Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO₂ fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations, *Physical Review B* 78 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.024111>.
- [37] L. Van Brutzel, M. Rarivomanantsoa, D. Ghaleb, Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO₂ matrix by molecular dynamics simulation, *Journal of Nuclear Materials* 354 (2006) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.01.020>.
- [38] G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, C. Valot, A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 385 (2009) 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.010>.
- [39] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, S. Maillard, Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide, *Physics Letters A* 374 (2010) 3038–3041. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.05.033>.

- [40] G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, S. Maillard, Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 352 (2015) 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.008>.
- [41] W.J. Weber, Thermal recovery of lattice defects in alpha-irradiated UO₂ crystals, *Journal of Nuclear Materials* 114 (1983) 213–221. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(83\)90259-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90259-3).
- [42] A. Turos, Hj. Matzke, S. Kwiatkowski, Recovery stages in UO₂ at low-temperatures, *Physical Review Letters* 65 (1990) 1215–1218. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1215>.
- [43] Hj. Matzke, A. Turos, Ion implantation studies of UO₂ and UN, *Journal of Nuclear Materials* 188 (1992) 285–292. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90486-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90486-5).
- [44] A. Turos, Hj. Matzke, M. Wielunski, L. Nowicki, Radiation defects in the oxygen sublattice of UO₂ single-crystals, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms* 80–1 (1993) 1259–1263. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)90779-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)90779-6).
- [45] J. Soullard, Contribution à l'étude des défauts de structure dans le bioxyde d'uranium, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Poitiers, 1977.
- [46] H. Matzke, Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U, Pu)O₂, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 83 (1987) 1121–1142. <https://doi.org/10.1039/F29878301121>.
- [47] F. Gupta, A. Pasturel, G. Brillant, Diffusion of oxygen in uranium dioxide: A first-principles investigation, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 014110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014110>.
- [48] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, An atomistic approach to self-diffusion in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 400 (2010) 103–106. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.017>.
- [49] B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, C. Davoisne, M. Fraczkiewicz, B. Pasquet, M. Freyss, C. Valot, G. Baldinozzi, D. Siméone, M. Bertolus, First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 035126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.035126>.
- [50] E. Vathonne, Etude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO₂: comportement des défauts ponctuels et gaz de fission, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille, 2014.
- [51] D. Mbongo, R. Tétot, R. Ducher, R. Dubourg, N. Salles, Improved SMTB-Q model applied to oxygen migration and pressure phase transitions in UO₂, *J. Phys.: Condens. Matter* 32 (2020) 095701. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab559d>.
- [52] Y. Chen, Q. Wang, Impact of uniaxial strain on oxygen monovacancy diffusion in uranium dioxide: A molecular dynamics study, *Physica B: Condensed Matter* 654 (2023) 414719. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414719>.
- [53] S. Singh, Y. Sonvane, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, P.N. Gajjar, S.K. Gupta, A first principles investigation of defect energetics and diffusion in actinide dioxides, *Journal of Nuclear Materials* 591 (2024) 154901. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.154901>.
- [54] D.A. Andersson, B.P. Uberuaga, P.V. Nerikar, C. Unal, C.R. Stanek, U and Xe transport in UO_{2±x}: Density functional theory calculations, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 054105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054105>.
- [55] B. Dorado, D.A. Andersson, C.R. Stanek, M. Bertolus, B.P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, P. Garcia, First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035110>.
- [56] X.-Y. Liu, D.A. Andersson, Small uranium and oxygen interstitial clusters in UO₂: An empirical potential study, *Journal of Nuclear Materials* 547 (2021) 152783. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152783>.
- [57] A. Garmon, X.-Y. Liu, D. Andersson, D. Perez, Diffusion of small anti-Schottky clusters in UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 585 (2023) 154630. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154630>.
- [58] M. Gérardin, Etude du comportement thermique des gaz de fission dans l'UO₂ en présence de défauts d'irradiation, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2018.
- [59] H. Labrim, M.-F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, C. Corbel, G. Blondiaux, J.P. Piron, Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1MeV helium implanted sintered UO₂, *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 261 (2007) 883–887. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.059>.
- [60] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M.R. Ammar, P. Simon, Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He²⁺ irradiated UO₂, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 251914. <https://doi.org/10.1063/1.4729588>.
- [61] T. Livneh, Resonant Raman scattering in UO₂ revisited, *Physical Review B* 105 (2022) 045115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.045115>.
- [62] P. Simon, A. Canizares, N. Raimboux, L. Desgranges, How can Raman spectroscopy be used to study nuclear fuel?, *MRS Bulletin* (2022). <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00371-w>.
- [63] U. Messerschmidt, *Dislocation Dynamics During Plastic Deformation*, Springer, 2010.
- [64] C. Onofri, *Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO₂ par microscopie électronique en transmission*, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3, 2016.
- [65] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations (Fifth Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011.
- [66] J. Soullard, Mise en évidence de boucles de dislocation imparfaites dans des échantillons de bioxyde d'uranium irradiés, *Journal of Nuclear Materials* 78 (1978) 125–130. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90511-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90511-1).
- [67] L.-F. He, M. Gupta, C.A. Yablinsky, J. Gan, M.A. Kirk, X.-M. Bai, J. Pakarinen, T.R. Allen, In situ TEM observation of dislocation evolution in Kr-irradiated UO₂ single crystal, *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.050>.
- [68] C. Onofri, M. Legros, J. Léchelle, H. Palancher, C. Baumier, C. Bachelet, C. Sabathier, Full characterization of dislocations in ion-irradiated polycrystalline UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 494 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.043>.
- [69] C.-Y. Hung, J. Ferrigno, R.O. Gentile, M. Khafizov, L. He, Evolution of extended defects in UO₂ during high temperature annealing, *Journal of Nuclear Materials* 593 (2024) 154997. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.154997>.
- [70] A. Chartier, C. Onofri, L. Van Brutzel, C. Sabathier, O. Dorosh, J. Jagielski, Early stages of irradiation induced dislocations in urania, *Applied Physics Letters* 109 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967191>.
- [71] A. Le Prioux, P. Fossati, S. Maillard, T. Jourdan, P. Maugis, Empirical potential simulations of interstitial dislocation loops in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 479 (2016) 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.046>.
- [72] M. Bricout, *Comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation: effet couplé de l'endommagement nucléaire et des excitations électroniques*, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2020.
- [73] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, H. Palancher, M. Legros, Evolution of extended defects in polycrystalline Au-irradiated UO₂ using in situ TEM: Temperature and fluence effects, *Journal of Nuclear Materials* 482 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.011>.
- [74] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, H. Palancher, B. Warot-Fonrose, M. Legros, Influence of exogenous xenon atoms on the evolution kinetics of extended defects in polycrystalline UO₂ using in situ TEM, *Journal of Nuclear Materials* 512 (2018) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.025>.
- [75] L.F. He, J. Pakarinen, M.A. Kirk, J. Gan, A.T. Nelson, X.-M. Bai, A. El-Azab, T.R. Allen, Microstructure evolution in Xe-irradiated UO₂ at room temperature, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 330 (2014) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.03.018>.
- [76] C. Onofri, C. Sabathier, H. Palancher, G. Carlot, S. Miro, Y. Serruys, L. Desgranges, M. Legros, Evolution of extended defects in polycrystalline UO₂ under heavy ion irradiation: combined TEM, XRD and Raman study, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 374 (2016) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.091>.
- [77] Y. Haddad, L. Delauche, A. Gentils, F. Garrido, In situ characterization of irradiation-induced microstructural evolution in urania single crystals at 773 K, *Nuclear Instruments and Methods in*

- Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 435 (2018) 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.12.019>.
- [78] 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, L. Thomé, Lattice strain in irradiated materials unveils a prevalent defect evolution mechanism, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 013604. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.013604>.
- [79] A. Debelle, J.-P. Crocombette, A. Boulle, E. Martinez, B.P. Uberuaga, D. Bachiller-Perea, Y. Haddad, F. Garrido, L. Thomé, M. Béhar, How relative defect migration energies drive contrasting temperature-dependent microstructural evolution in irradiated ceramics, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 083605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.083605>.
- [80] X. Jin, A. Boulle, A. Chartier, J.-P. Crocombette, A. Debelle, Analysis of strain and disordering kinetics based on combined RBS-channeling and X-ray diffraction atomic-scale modelling, *Acta Materialia* 201 (2020) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.076>.
- [81] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, D. Drouan, M. Gérardin, M. Legros, Extended defect change in UO₂ during in situ TEM annealing, *Acta Materialia* 196 (2020) 240–251. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.038>.
- [82] G. Brillant, F. Gupta, A. Pasturel, Fission products stability in uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 412 (2011) 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.054>.
- [83] B. Yao, D.J. Edwards, R.J. Kurtz, G.R. Odette, T. Yamamoto, Multislice simulation of transmission electron microscopy imaging of helium bubbles in Fe, *J Electron Microsc (Tokyo)* 61 (2012) 393–400. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs065>.
- [84] C. Onofri, C. Sabathier, G. Carlot, D. Drouan, C. Bachelet, C. Baumier, M. Gérardin, 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. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.11.031>.
- [85] A. Michel, C. Sabathier, G. Carlot, O. Kaitasov, S. Bouffard, P. Garcia, C. Valot, An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO₂, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 272 (2012) 218–221. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.069>.
- [86] C. Sabathier, G. Martin, A. Michel, G. Carlot, S. Maillard, C. Bachelet, F. Fortuna, O. Kaitasov, E. Oliviero, P. Garcia, In-situ TEM observation of nano-void formation in UO₂ under irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 326 (2014) 247–250. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.055>.
- [87] L. He, X.M. Bai, J. Pakarinen, B.J. Jaques, J. Gan, A.T. Nelson, A. El-Azab, T.R. Allen, Bubble evolution in Kr-irradiated UO₂ during annealing, *Journal of Nuclear Materials* 496 (2017) 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.036>.
- [88] N. Djourellov, B. Marchand, H. Marinov, N. Moncoffre, Y. Pipon, N. Béherd, P. Nédélec, L. Raimbault, T. Epicier, Study of temperature and radiation induced microstructural changes in Xe-implanted UO₂ by TEM, STEM, SIMS and positron spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013) 562–569. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.066>.
- [89] H.J. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss, Swift heavy ion and fission damage effects in UO₂, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 166–167 (2000) 920–926. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00801-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00801-0).
- [90] T. Wiss, H.J. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, 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 (1997) 583–588. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00754-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00754-9).
- [91] V.V. Pisarev, S.V. Starikov, Atomistic simulation of ion track formation in UO₂, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 475401. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/475401>.
- [92] R.M. Cornell, J.A. Turnbull, The nucleation of bubbles and re-resolution effects in uranium dioxide irradiated at elevated temperatures, *Journal of Nuclear Materials* 41 (1971) 87–90. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(71\)90201-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(71)90201-7).
- [93] J.A. Turnbull, R.M. Cornell, The re-resolution of fission-gas atoms from bubbles during the irradiation of UO₂ at an elevated temperature, *Journal of Nuclear Materials* 41 (1971) 156–160. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(71\)90075-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(71)90075-4).

- [94] L. Thomé, G. Veliša, A. Debelle, S. Miro, F. Garrido, P. Trocellier, Y. Serruys, Behavior of nuclear materials irradiated with a dual ion beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 326 (2014) 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.054>.
- [95] A. Gentils, 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. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.039>.
- [96] G. Gutierrez, D. Gosset, M. Bricout, C. Onofri, 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.034>.
- [97] G. Gutierrez, M. Bricout, F. Garrido, A. Debelle, L. Roux, C. Onofri, Irradiation-induced microstructural transformations in UO₂ accelerated upon electronic energy deposition, *Journal of the European Ceramic Society* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.039>.
- [98] A. Michel, Etude de la précipitation de l'hélium dans les combustibles nucléaires UO₂ et (U,Pu)O₂ en condition de stockage, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2019.
- [99] A.J. Manley, Transmission electron microscopy of irradiated UO₂ fuel pellets, *Journal of Nuclear Materials* 27 (1968) 216–224. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(68\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90125-6).
- [100] M. Bricout, G. Gutierrez, C. Baumier, C. Bachelet, D. Drouan, F. Garrido, C. Onofri, Synergy of electronic and nuclear energy depositions on the kinetics of extended defects formation in UO₂, based on in situ TEM observations of ion-irradiation-induced microstructure evolution, *Journal of Nuclear Materials* 554 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153088>.
- [101] Y.-R. Lin, S.J. Zinkle, C.J. Ortiz, J.-P. Crocombette, R. Webb, R.E. Stoller, Predicting displacement damage for ion irradiation: Origin of the overestimation of vacancy production in SRIM full-cascade calculations, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 27 (2023) 101120. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2023.101120>.
- [102] J. Soullard, High voltage electron microscope observations of UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 135 (1985) 190–196. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90077-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90077-7).
- [103] C. Meis, A. Chartier, Calculation of the threshold displacement energies in UO₂ using ionic potentials, *Journal of Nuclear Materials* 341 (2005) 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.01.001>.
- [104] D. Williams, C. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2519-3>.
- [105] P.B. Hirsch, J.W. Steeds, in: *NPL Symposium No. 15*, HMSO, London, 1964: p. 39. <https://doi.org/10.1515/9783110842807-003>.
- [106] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer US, Boston, MA, 2011.
- [107] D. Reyes, M. Angleraud, C. Onofri, D. Drouan, C. Sabathier, Electron inelastic mean free path in UO₂ and (U, Pu)O₂ fuels, *Acta Materialia* 248 (2023) 118779. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118779>.
- [108] H.-R. Zhang, R.F. Egerton, M. Malac, Local thickness measurement through scattering contrast and electron energy-loss spectroscopy, *Micron* 43 (2012) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.07.003>.
- [109] M.D. Fontana, D. Chapron, T.H. Kauffmann, P. Bourson, Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux, *Techniques de l'Ingénieur* (2017).
- [110] T.R. Griffiths, 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 (1991) 243–259. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90510-E](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90510-E).
- [111] L. He, T. Yao, K. Bawane, M. Jin, C. Jiang, X. Liu, W.-Y. Chen, J.M. Mann, D.H. Hurley, J. Gan, M. Khafizov, Dislocation loop evolution in Kr-irradiated ThO₂, *Journal of the American Ceramic Society* 105 (2022) 5419–5435. <https://doi.org/10.1111/jace.18478>.
- [112] S. Khalil, T. Allen, A. EL-Azab, Off-stoichiometric defect clustering in irradiated oxides, *Chemical Physics* 487 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.01.014>.

- [113] D.A. Andersson, M.R. Tonks, L. Casillas, S. Vyas, P. Nerikar, B.P. Uberuaga, C.R. Stanek, Multiscale simulation of xenon diffusion and grain boundary segregation in UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 462 (2015) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.019>.
- [114] S.P. Waldow, R.A.D. Souza, Is excess faster than deficient? A molecular-dynamics study of oxygen-interstitial and oxygen-vacancy diffusion in CeO₂, *J. Phys. Energy* 2 (2020) 024001. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab5cfd>.
- [115] D.R. Olander, *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*, United States, 1976. <https://doi.org/10.2172/7343826>.
- [116] J.-P. Crocombette, Cell Molecular Dynamics for Cascade (CMDC): Molecular dynamics simulation of cascades for realistic ion energies, *Computational Materials Science* 147 (2018) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.02.008>.
- [117] L. Desgranges, A. Canizares, P. Simon, Annealing of the Raman defect peaks in He-implanted UO₂, *Journal of Nuclear Materials* 559 (2022) 153405. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153405>.
- [118] L. Desgranges, G. Guimbretière, P. Simon, F. Duval, A. Canizares, R. Omnee, C. Jégou, R. Caraballo, Annealing of the defects observed by Raman spectroscopy in UO₂ irradiated by 25 MeV He²⁺ ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 327 (2014) 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.083>.
- [119] M. Razdan, D.W. Shoesmith, Influence of Trivalent-Dopants on the Structural and Electrochemical Properties of Uranium Dioxide (UO₂), *J. Electrochem. Soc.* 161 (2013) H105. <https://doi.org/10.1149/2.047403jes>.
- [120] A. Milena-Pérez, L.J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, S. Fernández, V.G. Baonza, J. Cobos, Raman spectroscopy coupled to principal component analysis for studying UO₂ nuclear fuels with different grain sizes due to the chromia addition, *Journal of Nuclear Materials* 543 (2021) 152581. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152581>.
- [121] H. Smith, L.T. Townsend, R. Mohun, T. Cordara, M.C. Stennett, J.F.W. Mosselmans, K. Kvashnina, C.L. Corkhill, Cr²⁺ solid solution in UO₂ evidenced by advanced spectroscopy, *Commun Chem* 5 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00784-3>.
- [122] R. Mohun, L. Desgranges, C. Jégou, B. Boizot, O. Cavani, A. Canizarès, F. Duval, C. He, P. Desgardin, M.-F. Barthe, P. Simon, Quantification of irradiation-induced defects in UO₂ using Raman and positron annihilation spectroscopies, *Acta Materialia* 164 (2019) 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.044>.
- [123] E. Vathonne, J. Wiktor, M. Freyss, G. Jomard, M. Bertolus, DFT + U investigation of charged point defects and clusters in UO₂, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 325501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/32/325501>.
- [124] M. Bricout, C. Onofri, A. Debelle, Y. Pison, R. Belin, F. Garrido, F. Lepretre, G. Gutierrez, Radiation damage in uranium dioxide: Coupled effect between electronic and nuclear energy losses, *Journal of Nuclear Materials* 531 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151967>.
- [125] K. Bawane, X. Liu, T. Yao, M. Khafizov, A. French, J.M. Mann, L. Shao, J. Gan, D.H. Hurley, L. He, TEM characterization of dislocation loops in proton irradiated single crystal ThO₂, *Journal of Nuclear Materials* 552 (2021) 152998. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152998>.

Annexe 1 : Présentation des plateformes d'irradiations aux ions

Comme indiqué précédemment, toutes les irradiations aux ions ont été réalisées sur les plateformes JANNuS. Les **Figure A1-1** et **Figure A1-2** [95] présentent les installations JANNuS Orsay et Saclay, respectivement :

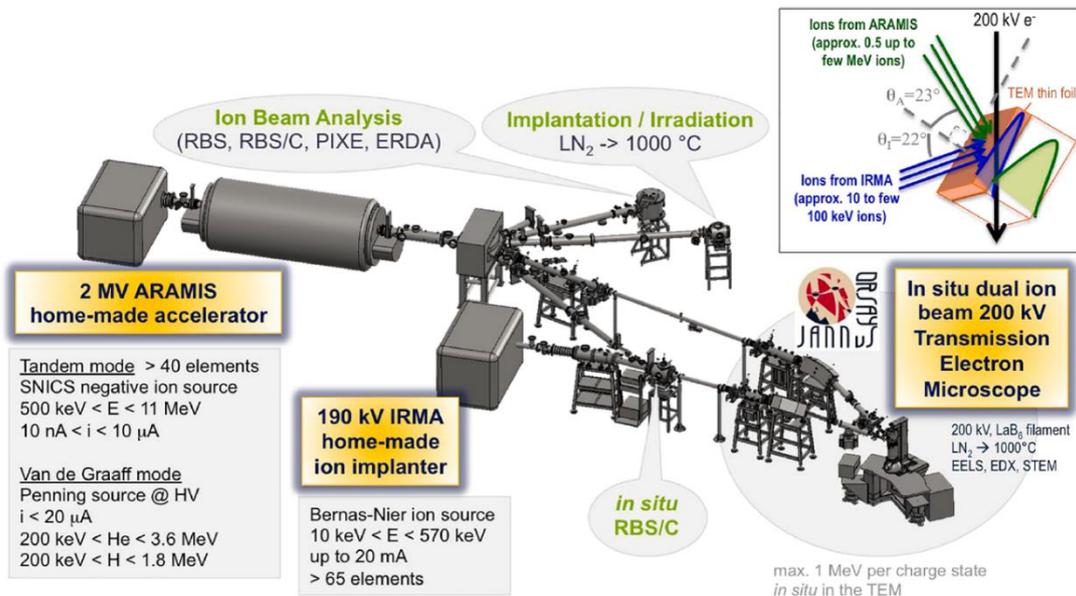


Figure A1-1 : Illustration de la plateforme d'irradiation aux ions JANNuS Orsay [95].

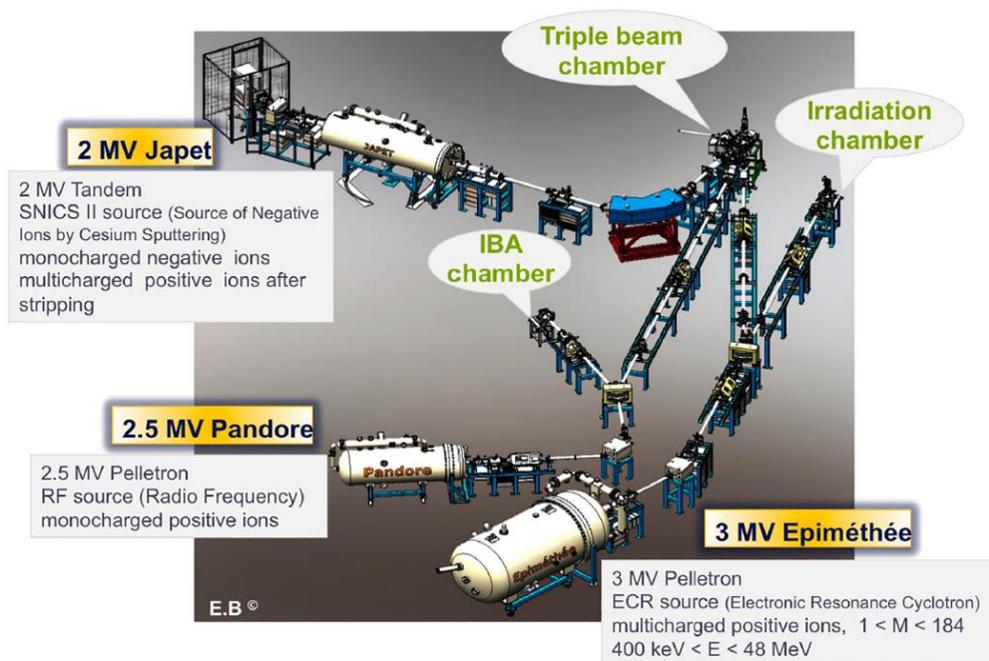


Figure A1-2 : Illustration de la plateforme d'irradiation aux ions JANNuS Saclay [95].

La plateforme JANNuS Orsay (CNRS, IJCLAB) est composée de l'implanteur d'ions IRMA (190 kV) et de l'accélérateur d'ions ARAMIS (2 MV, utilisable en mode Tandem ou en mode Van de Graff). Un MET est couplé à la chambre d'irradiation, ce qui permet de réaliser des caractérisations *in situ* pendant l'irradiation. Dans ce travail, IRMA et ARAMIS ont été utilisés dans le cadre d'une campagne d'irradiation avec des ions Xe 0,39 MeV et Si 6 MeV, respectivement. Cette campagne a été suivie par MET *in situ*.

La plateforme JANNuS Saclay (CEA Saclay, SRMP) est composée de trois accélérateurs d'ions : Japet (2 MV, Tandem), Pandore (2,5 MV, Pelletron) et Epiméthée (3 MV, Pelletron). Une fibre optique relie la chambre d'irradiation triple faisceau à un spectromètre Raman, ce qui permet d'effectuer des analyses Raman *in situ* entre plusieurs fluences d'irradiation. Dans ce travail, les accélérateurs Japet et Epiméthée ont été utilisés pour réaliser des irradiations avec des ions Au 4 MeV et Fe 27 MeV, respectivement. Ces irradiations ont été caractérisées par Raman *in situ* ou *ex situ*, ainsi que par MET *ex situ* (LECA-STAR, CEA Cadarache).