



HAL
open science

Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium

Yves Pipon

► **To cite this version:**

Yves Pipon. Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT : . tel-00139707

HAL Id: tel-00139707

<https://theses.hal.science/tel-00139707>

Submitted on 3 Apr 2007

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

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



N° d'ordre 264-2006
LYCEN – T 2006-29

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité Physique des Matériaux

(arrêté du 25 avril 2002)

par

Yves PIPON

Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium

Soutenue le 13 décembre 2006
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	G.	Chanfray	Président du jury
	M.	S.	Bouffard	Rapporteur
	M.	J.-P.	Piron	Rapporteur
	Mme	N.	Moncoffre	Directeur de thèse
	Mme	N.	Toulhoat	co-Directeur de thèse
	M.	P.	Sautet	
	M.	L.	Raimbault	
	M.	A.-M.	Scheidegger	

Thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1
Ecole doctorale de physique et d'astrophysique

pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT
(Arrêté du 25 avril 2002)
Spécialité : Physique des Matériaux

soutenue le :

13 décembre 2006

par

Yves Pipon

Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium

Directeurs de thèse : N. Moncoffre
N. Toulhoat

JURY:	M. G. Chanfray,	<i>Président du Jury</i>
	M. S. Bouffard,	<i>Rapporteur</i>
	M. J.P. Piron,	<i>Rapporteur</i>
	Mme N. Moncoffre,	<i>Directeur de thèse</i>
	Mme N. Toulhoat,	<i>Co-Directeur de thèse</i>
	M. P. Sautet,	<i>Examineur</i>
	M. L. Raimbault,	<i>Examineur</i>
	M. A.M. Scheidegger,	<i>Examineur</i>

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (Université Claude Bernard Lyon I). Je remercie Bernard Ille, directeur de l'IPNL, de m'avoir accueilli.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à **Nathalie Moncoffre**, directeur de cette thèse et directeur du groupe ACE, de la constante confiance qu'elle m'a accordée, ainsi que de tous les efforts fournis pour m'aider à avancer, que ce soit sur le plan expérimental (avec un petit regret concernant la NRA que nous n'avons pas pu exploiter), ou sur le plan psychologique (pour acquérir plus de rigueur scientifique, et me pousser à aller de l'avant...).

Je joins également à ces remerciements **Nelly Toulhoat**, ma deuxième directrice de thèse, qui m'a constamment aidé, appuyé et accompagné (notamment sur l'aventure XAS, qui nous a amenée à faire un travail si intéressant). Là encore, j'ai beaucoup appris à son contact, et je ne peux que louer sa vitalité exceptionnelle, si communicative.

Un très grand merci à vous deux pour avoir assuré le bon déroulement de cette étude de la préparation jusqu'à l'aboutissement. Ce manuscrit et moi-même vous devons beaucoup.

Je voudrais dire à **Henri Jaffrézic** que je le remercie de tout cœur pour son apport inestimable. Les innombrables discussions sur des sujets tellement variés m'ont mené à réfléchir et à avancer tout le long de cette thèse. Que ce soit sur des problèmes de diffusion, de cristallographie, d'informatique, de physique du solide, ..., il a toujours été présent. De plus, il m'aurait été impossible de mener les calculs *ab initio*. sans son aide.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à **Louis Raimbault** qui, grâce à ses compétences sur son IMS 6f, a « lancé » mon étude portant sur la diffusion du chlore dans UO₂. Sa bonne humeur et son aide ont été des atouts précieux et cela a toujours été un plaisir de retourner travailler dans « le bunker » de Fontainebleau. Merci également pour avoir accepté d'être dans mon Jury de thèse.

Je remercie **Jean Paul Piron** d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Les remarques et les discussions menées à Cadarache vont permettre d'améliorer de manière significative la qualité du manuscrit.

Je voudrais aussi remercier **Serge Bouffard** pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de nous avoir guidés sur le volet irradiation de ma thèse.

Je voudrais remercier **André Scheidegger** pour l'aide précieuse fournie au PSI sur la ligne LUCIA, pour sa gentillesse en nous conviant plusieurs fois chez lui, et à ses compétences impressionnantes dans le domaine de l'absorption X. Merci également d'avoir fait le déplacement depuis la Suisse pour venir participer au Jury.

Je voudrais remercier également **Philippe Sautet** pour son aide sur les calculs *ab initio*. Chaque discussion avec lui aura été des plus profitables. Merci d'avoir pris part au Jury.

Je tiens également à remercier **Guy Chanfray** pour avoir accepté de participer au Jury et d'en avoir été le président.

Merci à **Philippe Sainsot** pour avoir effectué toutes les mesures d'interférométrie effectuées à l'INSA.

Je voudrais également remercier **Pierre Toulhoat**, notamment pour tous les documents et les figures qu'il a pu me procurer pour la soutenance en un temps record et pour les suggestions toujours pertinentes qu'il a pu nous donner.

Un énorme merci au groupe accélérateur. En particulier, merci à **Alain Gardon**, grand gourou du 4 MeV, qu'il sait faire fonctionner d'une main de maître.

Merci également à **Christophe Peaucelle** pour son aide précieuse quand à la réalisation de la cellule et de nous avoir accompagné à Orsay pour la mise au point. Je n'oublie pas non plus **Jean Claude Duclot** qui m'a beaucoup appris, dans ma première année, sur tout ce qui concerne les problèmes de vide. Un grand merci à **Angela Perrat-Mabillon**, pour sa gentillesse et sa constante bonne humeur qui fait toujours chaud au cœur.

Je tiens à remercier vivement **Alain Chevarier** pour son aide précieuse, que ce soit au 4 MeV, à l'ILL (même pendant le week end), pour mettre au point le tube de quartz, ... Beaucoup de projets ont commencé grâce à son savoir.

Merci à **Stéphane Gavarini** pour son aide lors de l'étude et à **Nathalie Millard Pinard** pour sa constante gentillesse.

Un grand merci à **Niko** pour son aide, sa compréhension, son soutien, ses conseils judicieux. En quelques mots, il m'a permis de me lancer (dès le DEA), de continuer et sûrement aussi de finir. J'espère devenir un aussi bon maître Jedi qu'il l'est actuellement.

Je n'oublie pas non plus **Caro.**, mon ex-colloque de bureau, qui a soutenue 3 semaines avant moi. Cela a été un réel plaisir de faire ces 3 ans ensemble même si tu n'es pas Cancer (on ne peut pas être parfaite).

Merci à **Sandrine**, pour ton sourire et ta gentillesse. Tu es la preuve vivante qu'on peut être Marseillais(e) et aimer l'OL. J'espère qu'on aura enfin l'occasion de faire cette partie de pétanque qu'on a remis trop souvent !

Merci à **Magaly, Claire** et **Myriam** pour les bons moments passés dans le groupe ACE. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi sur les calculs *ab initio*, Magaly. On se moquera (gentiment) encore longtemps du mexicain !!! Merci également à Claire pour avoir subi et fait front à la furieuse paire de « thésards en fin de vie » que nous formions avec Caro.

Je n'oublie pas non plus **Clément**, le roi des PCs, qui a toujours su répondre présent pour me dépanner. Séga est mort Clément, il te faut passer à Sony !!!

Je remercie également ma famille et surtout mes parents qui m'ont soutenus et surtout subits mes humeurs pendant les moments de stress qui ont eu lieu pendant ces 3 ans.

Enfin, je remercie ma femme Cécile, qui m'a aidé, et soutenu inlassablement malgré les doutes. Elle a été en le pilier inébranlable sur lequel je me suis toujours appuyé pour mettre un point final à ce manuscrit. Ce manuscrit est aussi un peu le tien et je te le dédie ...

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

Président de l'Université

M. le Professeur L. COLLET

Vice-Président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J.F. MORNEX

Vice-Président du Conseil d'Administration

M. le Professeur R. GARRONE

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire M. le Professeur G. ANNAT

Secrétaire Général

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

UFR de Médecine Lyon-Nord

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

UFR de Médecine Lyon-Sud

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

UFR d'Odontologie

Directeur : M. O. ROBIN

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche
en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

UFR de Biologie

Directeur : M. le Professeur H. PINON

UFR de Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

UFR de Génie Electrique et des Procédés

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

UFR Sciences de la Terre

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

UFR de Mathématiques

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

UFR d'Informatique

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

UFR de Chimie Biochimie

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

UFR STAPS

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Observatoire de Lyon

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

IUT A

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

IUT B

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Résumé

Ce travail concerne l'étude de la diffusion thermique et sous irradiation du ^{36}Cl dans le dioxyde d'uranium. C'est une contribution au programme PRECCI (Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustibles Irradiés). Le ^{36}Cl est un produit d'activation volatil à vie longue ($T = 300\,000$ ans) pouvant participer à la fraction labile relâchée par le combustible en cas de stockage géologique.

Nous avons simulé la présence de ^{36}Cl par l'implantation d'une quantité de ^{37}Cl comparable à la concentration de chlore présente à l'état d'impureté. Afin d'évaluer les propriétés de diffusion du chlore dans le combustible et en particulier apprécier l'influence des défauts d'irradiation, nous avons procédé à deux types d'expériences :

- l'influence de la température a été étudiée en effectuant des recuits thermiques dans une gamme de température comprise entre 900 et 1300°C ; nous avons montré que le chlore implanté était mobile dès 1000°C et déterminé un coefficient de diffusion thermique $D_{1000^\circ\text{C}}$ de l'ordre de $10^{-16}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Une énergie d'activation de $4,3\text{ eV}$ a été déduite ce qui est l'une des plus faibles valeurs comparativement à celle de produits de fission volatils tels que l'iode ou le xénon. Ces paramètres traduisent le caractère très mobile du chlore ;
- l'influence de l'irradiation par des produits de fission a été étudiée en irradiant les échantillons avec des ions ^{127}I (énergie de $63,5\text{ MeV}$). Nous avons pu déterminer que la diffusion du chlore implanté sous irradiation et dans la gamme de température $30 - 250^\circ\text{C}$ n'était pas purement athermique. Nous avons calculé un coefficient de diffusion sous irradiation $D_{250^\circ\text{C}}$ de l'ordre de $10^{-14}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ et avons calculé une énergie d'activation de $0,1\text{ eV}$. D'autre part, à 250°C , nous avons observé un transport massif du chlore constitutif provenant d'une zone où les défauts sont essentiellement produits par perte d'énergie nucléaire de l'iode.

Nous avons montré l'importance des défauts d'implantation et d'irradiation qui constituent notamment des chemins préférentiels pour un transport rapide du chlore. Les calculs ab-initio effectués en complément de l'étude expérimentale montrent que le site préférentiel du chlore est un site substitutionnel. Cela nous permet de penser que le mécanisme de diffusion du chlore est un mécanisme atomique de type Frank-Turnbull ou bien un mécanisme de diffusion par paires « lacune / chlore ».

Nous avons également pu estimer le parcours du chlore dans le dioxyde d'uranium après un cycle de 3 ans en REP, afin de déterminer sa localisation juste avant l'entreposage et/ou le stockage direct du combustible. La valeur moyenne, $D_{\text{moy}} = 3 \times 10^{-14}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, du coefficient de diffusion thermique obtenu à 1200°C est comparable à celle obtenue sous irradiation à 250°C . Ainsi, au bout de trois ans et d'après la formule $L=(Dt)^{1/2}$, le chlore a parcouru une distance d'environ $17\mu\text{m}$. De ce fait, en régime de fonctionnement du réacteur, il est fort probable que la majorité du ^{36}Cl ait migré aux joints de grains (la taille moyenne des grains d' UO_2 étant de $18\mu\text{m}$). D'autre part, sous l'effet du gradient thermique entre le centre et le bord de la pastille, il est tout à fait probable que le ^{36}Cl ait diffusé vers le bord de la pastille (le rim) et même vers l'interstice pastille/gaine (le gap). Le chlore serait ainsi presque intégralement mobilisable pour la fraction dite « labile ».

Abstract

This work concerns the study of the thermal and radiation enhanced diffusion of ^{36}Cl in uranium dioxide. It is a contribution to PRECCI programme (research programme on the long-term behaviour of the spent nuclear fuel). ^{36}Cl is a long lived volatile activation product ($T = 300\,000$ years) able to contribute significantly to the instant release fraction in geological disposal conditions.

We simulated the presence of ^{36}Cl by implanting a quantity of ^{37}Cl comparable to the impurity content of chlorine in UO_2 . In order to evaluate the diffusion properties of chlorine in the fuel and in particular to assess the influence of the irradiation defects, we performed two kinds of experiments:

- the influence of the temperature was studied by carrying out thermal annealings in the temperature range $900 - 1300^\circ\text{C}$; we showed that implanted chlorine was mobile from temperatures as low as 1000°C and determined a thermal diffusion coefficient $D_{1000^\circ\text{C}}$ around $10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ and deduced an activation energy of 4.3 eV. This value is one of lowest compared to that of volatile fission products such as iodine or the xenon. These parameters reflect the very mobile behaviour of chlorine;
- the irradiation effects induced by fission products were studied by irradiating the samples with ^{127}I (energy of 63.5 MeV). We showed that the implanted chlorine diffusion in the temperature range $30 - 250^\circ\text{C}$ is not purely athermal. In these conditions, the diffusion coefficient $D_{250^\circ\text{C}}$ for the implanted chlorine is around $10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ and the activation energy is calculated to be 0.1 eV. Moreover, at 250°C , we observed an important transport of the pristine chlorine from the bulk towards the surface. This chlorine comes from a zone where the defects are mainly produced by the nuclear energy loss process at the end of iodine range.

We showed the importance of the implantation and irradiation defects as preferential paths for a fast chlorine transport. We carried out *ab initio* calculations showing that chlorine is preferentially located in a substitutional site. This is in favour of a Frank-Turnbull diffusion mechanism or a vacancy/chlorine pair diffusion mechanism.

Our results allowed us to make following considerations concerning the repartition of ^{36}Cl in the spent fuel after three years operation of a PWR. Considering the same mean value around $3.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ obtained for the diffusion coefficients at 1200°C and the irradiation induced diffusion coefficient at 250°C , the diffusion length L , expressed as $L=(Dt)^{1/2}$, will reach $17 \mu\text{m}$ after 3 years. Considering a mean grain size around $18 \mu\text{m}$, it results that there is a great probability for ^{36}Cl to have reached the grain boundaries after 3 years, Moreover, due to the thermal gradient between the core of the fuel rod and its periphery, most of the ^{36}Cl will probably have moved to the rim and even to the gap. This chlorine would then be almost entirely available for the instant release fraction.

Table des matières

REMERCIEMENTS	1
RESUME	5
INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE	15
I. Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire	16
I.1. De l'énergie nucléaire à l'énergie électrique	16
I.2 Evolution du combustible en réacteur	18
I.2.1 Les produits de fission	19
I.2.2 Les actinides	20
I.2.3 Les produits d'activation (I.A.P.)	20
a) Généralités	20
b) Le cas du chlore	21
II. Le cycle du combustible nucléaire	23
II.1 L'amont du cycle	24
II.1.1 L'extraction de la mine	24
II.1.2 De la concentration à la conversion	24
II.1.3 L'enrichissement	25
a) La diffusion gazeuse	25
b) L'ultracentrifugation	26
II.1.4 La préparation des assemblages de combustible	27
II.2 L'aval du cycle électronucléaire	28
II.2.1 Gestion des déchets radioactifs	29
II.2.2 Scénarios possibles lors du stockage/entreposage	30
III. Positionnement de notre étude	32
CHAPITRE 2 : RAPPELS THEORIQUES ET BIBLIOGRAPHIQUES	33
I. Propriétés cristallographiques, électroniques et magnétiques de la matrice UO₂	34

I.1. Propriétés cristallographiques	34
I.2. Propriétés électroniques et magnétiques	35
I.2.1 Rappels théoriques	35
I.2.2 Données sur UO ₂	36
I.3. En résumé	37
II. Oxydation de UO₂	38
III. Les défauts dans UO₂	41
III.1. Rappels théoriques	41
III.1.1 Notations de Kröger-Vink	41
III.1.2 Classification des défauts ponctuels	41
III.2. Les défauts ponctuels dans UO ₂	43
IV. Diffusion dans le dioxyde d'uranium	47
IV.1. Hétéro-diffusion	47
IV.2. Auto-diffusion	49
CHAPITRE 3 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL	51
I. Protocole expérimental	52
II. Préparation des échantillons	54
II.1 Polissage	54
II.2 Implantation ionique du chlore	54
II.2.1. Choix de l'isotope à implanter	55
II.2.2. Simulation des implantations ioniques	55
II.2.3. Conditions expérimentales	57
II.2.4. Effet du « sputtering »	58
III. Traitement des échantillons implantés	60
III.1. Recuits thermiques des échantillons	60
III.2. Irradiation des échantillons par faisceau d' ¹²⁷ I	61
III.2.1. Principe des irradiations	62
III.2.2. Description de la voie 420 du TANDEM d'Orsay	62
III.2.3. Description de la cellule et du porte-cibles	64
III.2.4. Conditions expérimentales d'irradiation	65
IV. Analyse des profils de chlore	66
IV.1. Présentation des réactions PIGE (Proton Induced Gamma Emission) retenues pour l'analyse du chlore	66
IV.2. Analyse des échantillons par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)...68	
IV.2.1. Conditions expérimentales utilisées pour l'analyse des profils de chlore	69
IV.2.2. Conversion du spectre expérimental en profil de concentration71	
a) <i>Mesure de la profondeur des cratères</i>	71
b) <i>Normalisation de l'ordonnée</i>	73
IV.2.3. Utilisation du SIMS en mode imagerie	75
V. Caractérisations physico-chimiques	77
V.1. Contrôle de la stœchiométrie des échantillons par XPS	77
V.1.1. Description de la méthode utilisée	77
V.1.2. Présentation des composés de références bibliographiques utilisés UO ₂ , U ₃ O ₈ et UO ₃	77

V.1.3. Conditions expérimentales et d'analyse	80
V.2. Caractérisation du chlore par XAS	81
V.2.1. Principe de la méthode	81
a) Description de la voie LUCIA	82
b) Description du protocole mis en place	83
CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION THERMIQUE DU CHLORE DANS UO₂	87
I. Etat de surface des échantillons recuits	88
I.1 Résultats expérimentaux	88
I.1.1 Etude de la bande de valence	89
I.1.2 Etude du doublet 4f de l'uranium	89
I.2 Conclusion	91
II. Théorie de la diffusion	92
III. Choix des conditions expérimentales : étude préliminaire :	94
III.1 Etude de la diffusion thermique de l'iode dans UO ₂	94
III.2 Mesure du chlore constitutif	96
III.3 Influence de la dose d'implantation	97
III.4 Influence de la profondeur d'implantation	101
III.5 Conclusions	102
IV. Résultats expérimentaux de la diffusion thermique	103
IV.1 Recuits à 900 °C	103
IV.2 Recuits effectués à 1000 °C, 1100°C et 1200 °C	103
IV.3 Conclusions	104
V. Modélisation de la diffusion thermique du chlore	106
V.1 Modélisation du profil sans le pic de surface	106
V.2 Discussion des résultats et comparaison avec la littérature	110
VI. Caractérisations complémentaires du chlore et de son environnement	112
VI.1 Analyse de la répartition élémentaire du chlore dans UO ₂ par SIMS	112
VI.2 Etude de l'environnement structural du chlore par XAS	114
VI.2.1 Répartition du chlore dans les échantillons d'UO ₂	114
VI.2.2 Spectres d'absorption X au seuil K du chlore	115
a) Résultats sur les échantillons d'UO ₂	115
b) Résultats sur les références	118
VI.2.3 Identification des 1ers voisins du chlore constitutif et du chlore présent dans les amas	122
a) Calibration du déphasage et utilisation du code FEFF	122
b) Résultats sur les spectres expérimentaux du chlore constitutif	125
VI.3 Conclusion	125
VII. Discussion sur les mécanismes de diffusion du chlore	126
VII.1 Généralités	126
VII.2 Mécanismes de diffusion par paire	126
VII.2.1 Formalisme	126
VII.2.2 Application à notre étude	128

VII.2.3	Mise en évidence des défauts de surface par spectroscopie d'annihilation de positions	130
	a) <i>Principe de l'expérience</i>	130
	b) <i>Conditions expérimentales</i>	130
	c) <i>Résultats des analyses</i>	131
	d) <i>Conclusion</i>	133
VIII.	Conclusion sur la diffusion thermique du chlore dans UO₂	134

CHAPITRE 5 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION SOUS IRRADIATION DU CHLORE DANS

UO₂	135
I. Théorie de la diffusion sous irradiation	136
I.1 Evolution de la concentration des défauts	136
I.2 Equation de diffusion	137
II. Etude expérimentale de la diffusion sous irradiation	139
II.1 Conditions d'irradiation	139
II.2 Contrôle de l'état de surface des échantillons irradiés	140
II.2.1 Etude de la bande de valence	141
II.2.2 Etude du doublet 4f de l'uranium	141
II.2.3 Conclusion	142
II.3 Résultats expérimentaux	142
II.4 Modélisation des résultats obtenus par SIMS	145
II.4.1 Extraction des coefficients de diffusion du ³⁷ Cl implanté	145
II.4.2 Diagramme d'Arrhenius du ³⁷ Cl implanté dans UO ₂	146
III. Discussion des résultats	148
III.1 Hypothèse pour expliquer le gain du chlore	148
V.2 Discussion sur les coefficients de diffusion	150
IV. Conclusion	151

CHAPITRE 6 : SITES D'ACCUEIL DU CHLORE DANS UO₂ : APPROCHE PAR CALCULS AB-INITIO

I. Test des potentiels PAW de l'uranium et de l'oxygène	154
I.1 Méthode de calcul	154
I.2 Propriétés testées	154
I.3 Résultats	156
I.3.1 Test du potentiel uranium sur l'uranium métal	156
I.3.2 Test des potentiels U et O sur le cristal UO ₂	157
I.3.3 Méthodes permettant de tenir compte de l'appariement des électrons 5f	159
a) <i>Etude bibliographique</i>	159
b) <i>Résultats</i>	160
I.4 Conclusion	161
II. Introduction du potentiel chimique et application aux calculs	

de défauts	162
II.1. La notion de potentiel chimique	162
II.2. Energie de formation d'un défaut dans un solide et application à l'impureté Cl dans l'UO ₂	163
II.3. Limites supérieures de variations de potentiels chimiques	164
III. Calcul de l'énergie de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium	166
III.1 Méthode de calcul	166
III.2 Résultats sans l'impureté chlore	166
III.3 Résultats avec l'impureté chlore	167
IV. Conclusion	169

CONCLUSION GENERALE	171
----------------------------	-----

ANNEXE 1 : Interactions ions-matière	173
---	-----

I. Les différents types d'interaction ions-matière	173
I.1 Collisions élastiques.	173
I.2 Collisions inélastiques	174
I.3 Pouvoir d'arrêt	174
II. L'implantation ionique basse énergie (E < 1 MeV)	176
II.1 Distribution des ions implantés	176
II.2 Distribution des défauts	177
II.3 Phénomènes de canalisation	178
II.4 Dispositif expérimental utilisé à l'IPNL	178
III. Irradiation par des ions énergétiques (E > 10 MeV)	180

ANNEXE 2 : SIMS	181
------------------------	-----

I. Principe du SIMS	181
II. Description de l'appareillage	182
II.1. Les sources d'ions	182
II.2. La chambre et l'échantillon	183
II.3. Le spectromètre de masse	183
II.4. Les détecteurs	183
III. Modes d'analyse	184
III.1. Analyse d'un spectre de masses	184
III.2. Spectre en énergie	185
III.3. Imagerie élémentaire	185
IV. Conditions analytiques des profils	186

ANNEXE 3 : METHODES DE CARACTERISATION FONDEES SUR L'UTILISATION DES RAYONS X	187
I. Principe de la photo-ionisation	187
II. Application à la XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	188
II.1. Probabilités d'interaction des électrons avec la matière	189
II.2. Analyse quantitative	190
III. XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)	192
III.1. Loi d'absorption de Beer-Lambert	192
III.2 Régions d'un spectre XAS	193
III.3 Spectre EXAFS	194
III.3.1 Généralités	194
III.3.2 Traitement particulier	195
 ANNEXE 4 : DFT	 197
I. Système noyaux-électrons	197
I.1 Formalisme général	197
I.2 Méthode de résolution	198
II. La théorie de la fonctionnelle de densité	198
III. Les approximations usuelles	200
III.1 Approximation de la densité locale	200
III.2 Approximation des gradients généralisés	200
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 201
 LISTE DES FIGURES	 211
 LISTE DES TABLEAUX	 217

Introduction

L'accès à l'énergie est fondamental dans la vie quotidienne de chaque être humain. Une énergie durable, compétitive et sûre est une des priorités des décideurs (politiques et industriels) de chaque pays développé. Afin de répondre à ces attentes, et en complément du développement des énergies renouvelables, le nucléaire est une source attractive qui garantit une compétitivité économique importante et une émission réduite des gaz à effet de serre. Ainsi, et depuis le choc pétrolier des années 70, le nucléaire constitue le « poids lourd » de la production d'électricité en France, au point d'atteindre 78,1 % en 2005.

Le parc nucléaire français est actuellement entièrement constitué de réacteurs de 2^{ème} génération : les REP (Réacteurs à Eau sous Pression), étant donné que la 1^{ère} génération de réacteurs, constituée par la filière graphite-gaz, est complètement arrêtée et en cours de démantèlement.

Afin de renforcer la capacité de production électrique en France et en Europe, EDF a décidé de se doter d'un réacteur évolutionnaire conçu par AREVA : l'EPR (European Pressurized Reactor). Ce réacteur de 3^{ème} génération, déjà commandé par la Finlande, devra permettre le renouvellement du parc nucléaire français à l'horizon 2020 quand les REP arriveront en fin de vie. La construction du premier EPR sur le territoire français est planifiée sur le site de Flamenville pour 2007.

Dans le même temps, de nombreux pays travaillent sur la nouvelle génération de réacteurs, celle des années 2040-2050, qui devra produire moins de déchets et mieux exploiter les matières fissiles. Le choix de ces réacteurs, dits de 4^{ème} génération, reste encore à faire parmi notamment les VHTR -Réacteurs à gaz, très haute température-, les réacteurs rapides à gaz (GFR) ou à sodium (SFR), et les réacteurs à sels fondus (MSR).

Parallèlement à cette recherche continue dans le domaine de la fission nucléaire, la France a été choisie pour accueillir le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) qui doit démontrer la viabilité scientifique et technologique de la production d'énergie par la fusion des atomes.

Ce changement de technologie correspond à une volonté d'être toujours plus rentable économiquement, mais aussi de proposer des réponses aux questions sensibles comme la sécurité des réacteurs et la réduction, voire la disparition des déchets radioactifs ou, en tout cas, de leur menace sur notre environnement.

En attendant, et afin de trouver des solutions maîtrisées pour la gestion des déchets issus des réacteurs nucléaires actuels, des recherches ont été organisées par le CNRS dès 1997 dans le cadre du Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire (PACE). Ce programme est la réponse à l'impulsion donnée par la loi du 30 décembre 1991 (loi Bataille) qui définissait trois axes de recherche confiant au CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) le pilotage de l'axe 1 et 3, et à l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) celui de l'axe 2 ; les trois axes de recherches étant :

- **Axe 1** : recherche des solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets ;
- **Axe 2** : étude des possibilités de stockage, réversible ou irréversible, dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;
- **Axe 3** : étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

La loi Bataille venant à échéance en juin 2006, la loi du 28 juin 2006, sur la politique pour la gestion durable des matières et des déchets radioactifs, a été promulguée pour reprendre les objectifs énoncés dans les trois axes de la Loi Bataille. Elle fixe comme principaux objectifs complémentaires (cités dans les articles 3 et 4) de :

- disposer d'une évaluation complète de l'axe 1 de la loi Bataille pour 2012,
- choisir le site d'un centre de stockage **réversible** en couche géologique profonde ET d'un site d'entreposage de longue durée pour 2015,
- mettre au point des solutions de stockage pour les déchets issus des centrales nucléaires de 1^{ère} génération dans l'optique d'une mise en service du centre de stockage correspondant pour 2013.

Le programme PACE s'appuie principalement sur quatre groupements de recherche (GDR) dont NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS). Ces GDR ont été constitués par le CNRS en collaboration avec l'ANDRA, le CEA, COGEMA, EDF et FRAMATOME.

Depuis 1998, la recherche sur le comportement à long terme de combustibles irradiés en vue d'un entreposage de longue durée ou d'un stockage en couche géologique est effectuée dans le cadre du programme PRECCI (Programme de Recherche sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustible Irradiés) du CEA. L'un de ses objectifs est d'évaluer l'évolution du comportement de radionucléides présents dans le combustible en vue d'un stockage direct ou d'un entreposage de longue durée.

Cette thèse, soutenue financièrement par NOMADE, s'inscrit dans la problématique de PRECCI puisqu'elle concerne le comportement du chlore, radionucléide de grande mobilité et à vie longue dans le combustible. Elle constitue une contribution au sous programme SP2 du programme PRECCI dédié à l'étude de l'évolution du combustible irradié en système fermé. En effet, le chlore est un constituant majeur de la fraction labile, pouvant être facilement mobilisée lors de la re-saturation en eau du site de stockage et susceptible de ce fait de contribuer à la radioactivité de l'environnement de manière significative. Il est donc important d'évaluer ses propriétés de diffusion dans le combustible et, en particulier, d'apprécier l'influence des défauts d'irradiation susceptibles de modifier la localisation initiale du chlore au sein du combustible. L'évaluation de la composante athermique du chlore permettra de préciser l'importance de ce processus en cas de scénario incidentel, ou lors de l'évolution ultérieure en entreposage ou en stockage.

Il est à noter, qu'à notre connaissance, aucune étude n'a été entreprise jusqu'à présent sur l'étude du comportement du chlore dans le combustible. Les données de cette étude permettront donc d'obtenir des coefficients de diffusion et des mécanismes qui seront utiles pour une extrapolation du comportement du chlore dans le dioxyde d'uranium dans des conditions d'entreposage ou de stockage du combustible.

Chapitre 1 :

Contexte de l'étude

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude et de rappeler les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire français. Le cycle du combustible débute avec l'extraction du minerai d'uranium et s'achève avec le stockage des divers déchets radioactifs provenant des combustibles irradiés ou de l'ensemble des opérations industrielles mettant en œuvre des matières radioactives, en passant par la fabrication du combustible.

Dans une première partie, et après avoir expliqué brièvement le fonctionnement général d'un réacteur nucléaire à eau sous pression, nous décrirons l'évolution de la composition chimique du combustible en réacteur en nous intéressant en particulier à la formation du chlore radioactif.

Dans une seconde partie, nous rappellerons d'une part les étapes qui mènent à la fabrication du combustible nucléaire et à l'incorporation du chlore dans ce combustible, et, d'autre part, nous présenterons l'aval du cycle et donc le devenir des déchets et du combustible utilisé.

Enfin, dans une dernière partie, nous situerons notre étude vis-à-vis du programme de recherche sur l'évolution à long terme des colis de combustible irradié, puis nous indiquerons les différentes étapes de ce travail.

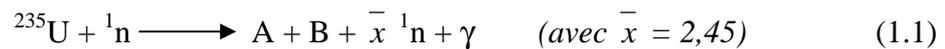
I. Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire

Vingt sites d'implantation de centrales nucléaires sont répartis sur le territoire français, réunissant au total 59 réacteurs [EDF]. Parmi les sept filières principales existantes dans le monde, deux types de conception sont représentées actuellement dans l'ensemble du parc nucléaire français :

- les **réacteurs à eau sous pression (REP)** qui correspondent à 80 % du parc européen et à la totalité des réacteurs en France pour la production d'électricité (soit 58 réacteurs),
- les **réacteurs à neutrons rapides (RNR)** représentés par le réacteur expérimental Phenix exploité par le CEA. Il est utilisé sur le plan technique, dans des conditions représentatives, pour valider des expériences de transmutation des déchets nucléaires à vie longue.

I.1. De l'énergie nucléaire à l'énergie électrique

Le combustible d'un REP est un combustible fissile (l'uranium-235) qui libère de l'énergie lors de la fission induite par la capture d'un neutron thermique (1) :



L'énergie de la réaction de fission (qui est en moyenne de 204 MeV) est presque entièrement transmise, de manière instantanée, à deux fragments de fission A et B (tableau 1-1).

Energie cinétique des produits de fission A et B	166 MeV	81,4 %
Energie cinétique des neutrons émis	5 MeV	2,5 %
Rayonnement γ	8 MeV	3,9 %

Tableau 1-1 : Répartition de l'énergie instantanément libérée lors de la fission d'un noyau de ${}^{235}\text{U}$. 100 % représentant le total de l'énergie libérée (soit 204 MeV)

Ces fragments de fission sont eux-mêmes responsables de l'émission secondaire de particules et d'un rayonnement électromagnétique. L'énergie provenant de ces sources est alors dite différée (tableau 1-2).

Rayonnement β des produits de fission	7 MeV	3,4 %
Energie des neutrinos/antineutrinos accompagnant la désintégration β	11 MeV	5,4 %
Rayonnement γ émis par les produits de fission	7 MeV	3,4 %

Tableau 1-2 : Répartition de l'énergie différée libérée par les fragments de fission. 100 % représentant le total de l'énergie libérée (soit 204 MeV)

La réaction de fission se déroule dans le cœur du réacteur, abrité dans une cuve de confinement en acier. Ce cœur est constitué d'assemblages de crayons de combustible et chaque crayon contient un empilement de pastilles de dioxyde d'uranium (entre dix et quinze millions selon le réacteur [EDF]) enrichi entre 3 et 5 % en isotope fissile ^{235}U . Des barres de contrôle en cadmium et indium, absorbant les neutrons, sont insérées dans les assemblages de crayons. Ces barres coulissent à la demande des opérateurs afin de faire varier la réactivité et donc la puissance du réacteur.

L'énergie cinétique acquise par les produits de fission libérés lors de la réaction (1.1) est convertie en énergie thermique par l'effet des collisions avec les atomes constitutifs de la matière traversée. Les assemblages baignent dans de l'eau, qui va récupérer cette énergie thermique (rôle de caloporteur). Pendant le parcours de l'eau dans le circuit (fermé) primaire dont l'élément central est la cuve, l'eau atteint la température de 300 °C. Afin d'éviter sa vaporisation, l'eau est donc pressurisée à 155 bars. Dans le même temps, l'eau joue le rôle de modérateur en thermalisant les neutrons rapides issus de la réaction, permettant ainsi d'augmenter le rendement de fission.

L'eau cède sa chaleur au circuit secondaire au niveau des générateurs de vapeur (ou évaporateurs). Ces derniers génèrent de la vapeur d'eau, entraînant ainsi les turbines, qui, couplées à un alternateur, produisent l'énergie électrique.

Le dernier circuit, le circuit de refroidissement, fait circuler de l'eau froide pour recondenser la vapeur du circuit secondaire. L'eau est refroidie par un courant d'air dans une tour aéroréfrigérante, d'où une petite partie (1,5 %) s'échappe à l'état de vapeur en forme de panache blanc. L'eau de refroidissement peut aussi être échangée directement avec un fleuve ou la mer.

Les deux circuits (primaire et secondaire) sont indépendants, minimisant ainsi la probabilité d'une dispersion éventuelle de substances radioactives à l'extérieur de la centrale.

Les différentes parties d'un REP sont illustrées dans la figure 1-1.

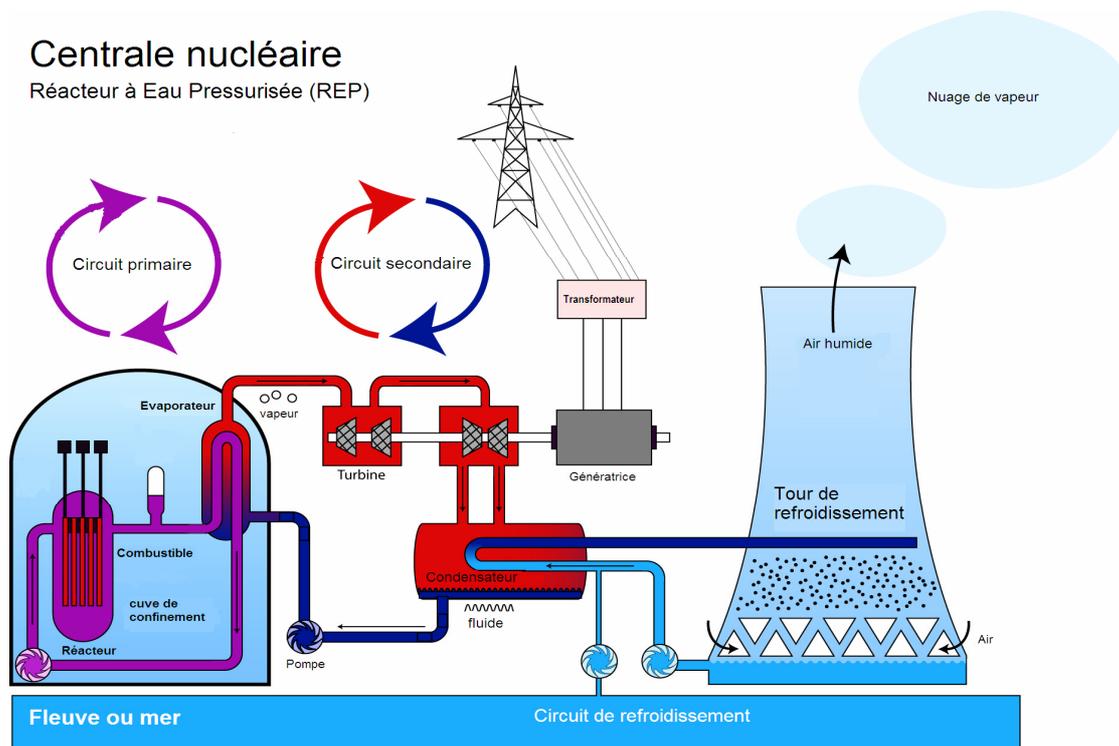


Figure 1-1 : Schéma simplifié d'un REP

I.2 Evolution du combustible en réacteur

Lors du fonctionnement en réacteur, le combustible est soumis à un flux de neutrons thermiques pendant une durée de 3 à 4 ans. Le combustible, ainsi irradié, va subir des modifications structurales et chimiques (oxydation, création de défauts ponctuels et étendus, porosité accrue, augmentation des contraintes, gonflement, ...), ainsi qu'une évolution de sa composition.

En particulier, pendant le fonctionnement en réacteur, la composition chimique du combustible (*Fig. 1-2*) voit son nombre d'atomes fissiles diminuer au profit de la formation de fragments de fission radioactifs et d'autres impuretés radioactives, formées pour la plupart par capture neutronique.

En cas d'incident dans le réacteur et d'une rupture du confinement, les éléments radioactifs (appelés également radionucléides) peuvent être relâchés dans la géo/biosphère, représentant alors une menace de par leur radiotoxicité et leur période.

La première étape dans l'étude de ces radionucléides a donc été de les identifier et de les séparer, selon leur mécanisme de formation, en trois grandes familles :

- les produits de fission,
- les actinides,
- les produits d'activation aussi appelés I.A.P (« Impurity Activation Products »).

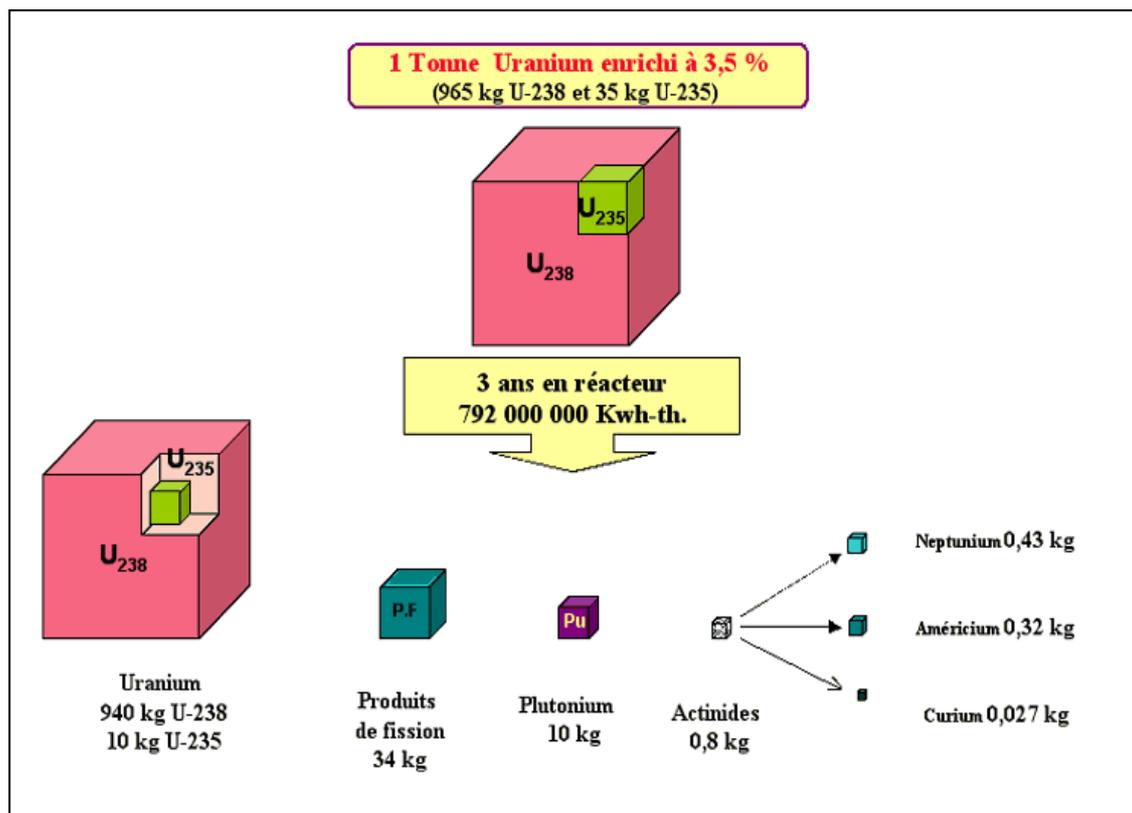


Figure 1-2 : Composition du combustible irradié pendant 3 ans dans un REP [LARADIO]

I.2.1 Les produits de fission

La fragmentation d'un noyau ^{235}U , en deux noyaux de taille inégale, se traduit par une répartition des produits de fission centrée autour des masses atomiques respectivement voisines de 90 uma et 140 uma (*Fig. 1-3*). Les noyaux les plus abondamment produits sont ainsi représentés en rouge (l'abréviation pcm signifiant un sur cent mille). Ces produits de fission possèdent un excédent de neutrons hérités du noyau d'uranium, expliquant leur caractère radioactif β^- .

Kleykamp [KLEYKAMP-85][KLEYKAMP-93] a classé les produits de fission en quatre classes principales que nous reprenons ici, en précisant que certains éléments peuvent appartenir à plusieurs classes (comme le tellure et le molybdène) :

- *les éléments solubles dans UO_2* . Il s'agit principalement des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, ...) et des éléments Y, Zr, Nb et Sr.
- *les éléments formant des précipités d'oxydes* : Rb, Cs, Ba, Mo, Te.
- *les produits de fission formant des précipités métalliques* : Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Mo, ...
- *les gaz de fission et les éléments volatils* : Kr, Xe, I, Br et Te. Le comportement des éléments de cette classe a été le plus étudié puisqu'ils représentent le plus grand risque de relâchement dans la géo/biosphère.

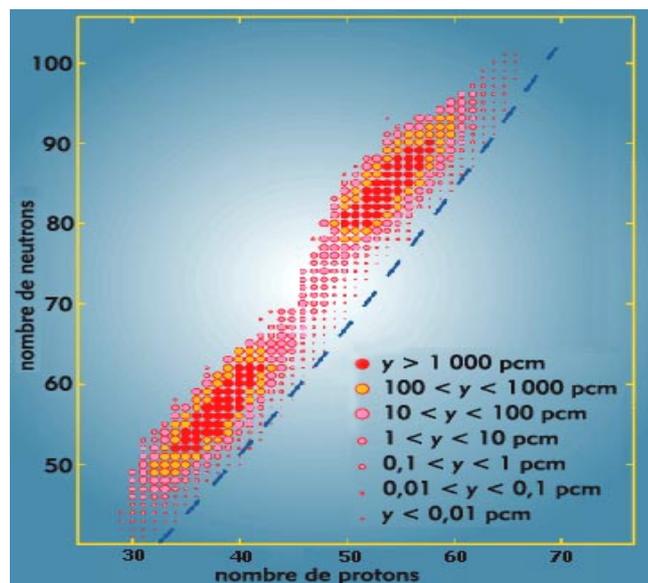


Figure 1-3 : Répartition en masse des fragments de fission d'un noyau d' ^{235}U [LARADIO]

L'énergie cinétique acquise par chaque produit de fission peut être calculée de façon simple en prenant comme hypothèses de départ que :

- l'énergie disponible pour les deux produits de fission est : $E_{\text{PF}} = 166 \text{ MeV}$ (énergie moyenne variant avec la composition du combustible),
 - l'émission des neutrons est isotrope et donc la somme de leur quantité de mouvement est nulle,
 - le système est au repos avant la réaction de fission et donc, $M_A \cdot v_A = M_B \cdot v_B$ (1.2)
- avec : M_A, v_A : masse et vitesse du fragment léger.

M_B, v_B : masse et vitesse du fragment lourd
 D'après (1.2), on a : $M_A \cdot E_{cA} = M_B \cdot E_{cB}$
 avec : E_{cA} et E_{cB} les énergies cinétiques acquises par les produits de fission.

Et donc
$$E_{cB} = \frac{M_A}{M_B} E_{cA} \quad (1.3)$$

Etant donné que : $E_{PF} = E_{cA} + E_{cB} \quad (1.4)$

En combinant (1.3) et (1.4), on obtient :

$$E_{PF} = E_{cA} + \frac{M_A}{M_B} E_{cA} = \left(\frac{M_A + M_B}{M_B} \right) E_{cA}$$

Ainsi, on obtient l'énergie cinétique d'un produit de fission par la relation (1.5).

$$E_{cA} = \frac{M_B}{M_A + M_B} \cdot E_{PF} \quad (1.5)$$

L'application numérique pour des fragments de fission de masse 90 et 136 conduit respectivement à $E_{cA} = 101$ MeV et $E_{cB} = 69$ MeV. Ce sont donc les énergies cinétiques des fragments les plus probables lors de la fission, induite par neutron, d'un noyau ^{235}U .

I.2.2 Les actinides

Par définition, les actinides sont les radioéléments naturels et/ou artificiels dont le numéro atomique est compris entre 89 (actinium) et 103 (lawrencium).

On distingue 2 familles d'actinides :

- les *actinides majeurs* : ce sont les noyaux d'uranium et de plutonium présents ou formés dans le combustible. L'actinide majeur le plus abondamment produit est le plutonium, avec en tête son principal isotope le ^{239}Pu .
- les *actinides mineurs* : ce sont des noyaux non fissiles (ou possédant une faible section efficace de fission aux neutrons thermiques) produits minoritairement par capture successive de neutrons. Les principaux noyaux sont ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{243}Cm , ^{244}Cm et ^{245}Cm .

La production d'actinides mineurs est faible par rapport à celle des produits de fission et celle du plutonium. De plus, la radioactivité du plutonium et des actinides mineurs représente au départ une petite fraction de celle des produits de fission. Cependant, les actinides ont des noyaux lourds, généralement émetteurs alpha, plus toxiques, en cas d'ingestion, que les produits de fission qui émettent des β^- . Enfin, leurs durées de vie, plus longues, posent un réel problème dans le cas d'un stockage géologique des déchets nucléaires.

I.2.3 Les produits d'activation

a) Généralités

Le combustible UO_2 comporte de nombreuses impuretés, répertoriées dans le tableau 1-3, qui sont également soumises au flux de neutrons thermiques. Certains isotopes de ces éléments peuvent être activés neutroniquement conduisant ainsi à la formation d'éléments radioactifs que l'on nomme produits d'activation.

Impureté	Spécifications ppm/UO ₂	Contenu mesuré (ppm/UO ₂)	Impureté	Spécifications ppm/UO ₂	Contenu mesuré (ppm/UO ₂)
Al	< 300	< 12	Ti	< 80	< 10
B	< 1,5	< 0,35	Dy		< 0,005
Ca	< 300	< 20	Eu	Somme	< 0,005
Cd	< 2	< 0,53	Gd	< 0,6	< 0,1
Cr	< 1000	< 12	Sm		< 0,15
Fe	< 500	< 14	F	< 25	< 2
Mg	< 50	< 6	C	< 100	< 7,5
Mo	< 300	< 20	Cl	< 25	< 5
Ni	< 300	< 6	N	< 75	< 7,5
Si	< 500	< 12			

Tableau 1-3 : Concentration moyennée des impuretés mesurées sur 13 lots de pastilles d'UO₂ [PRECCI]

Parmi les produits d'activation, deux isotopes, le ¹⁴C (dont l'apparition est liée à l'activation de ¹⁴N) et le ³⁶Cl (dont l'apparition est liée à l'activation de ³⁵Cl) font l'objet d'études plus approfondies. En effet, ils peuvent contribuer de manière significative à la fraction labile (facilement mobilisable) lors de la resaturation en eau d'un site de stockage de déchets nucléaires.

b) Le cas du chlore

Parmi les neuf isotopes principaux du chlore (allant de la masse 32 à la masse 40), les isotopes 35 et 37 sont stables et forment le chlore naturel dans la proportion suivante : 75,78 % pour ³⁵Cl et 24,22 % pour ³⁷Cl.

Lors de l'irradiation en réacteur, deux produits d'activation peuvent se former à partir des isotopes stables du chlore :

- ³⁸Cl : il est formé via une réaction du type ³⁷Cl(n_{th.},γ)³⁸Cl pour une section efficace de 428 mbarns. Sa période est trop courte (37,2 minutes) pour considérer cet isotope comme véritablement dangereux.

- ³⁶Cl : il est formé via une réaction du type ³⁵Cl(n_{th.},γ)³⁶Cl avec une importante section efficace de 33 barns. Sa longue période de 3,01x10⁵ ans explique en grande partie l'intérêt qu'on lui porte.

Le chlore est également un élément volatil qui peut s'incorporer très facilement à la géo/biosphère. Si le risque humain vis-à-vis des effets chimiques et des doses radiologiques absorbées est environ 20 fois moins grand que pour ¹²⁹I, la toxicité du ³⁶Cl dépasse celle de ¹²⁹I pour la biosphère notamment, à cause de la facilité d'absorption du chlore par les plantes [SHEPARD-96].

L'énergie de recul Er des atomes de ³⁶Cl, formés dans le combustible nucléaire, peut être calculée en utilisant l'expression (1.6).

$$E_r = (5,4 \times 10^{-4}) \frac{E_\gamma^2}{A} \quad (1.6)$$

Avec : E_r : énergie de recul (en MeV) ;

E_γ : énergie du gamma prompt (en MeV) émis lors de la réaction $^{35}\text{Cl}(n_{th},\gamma)^{36}\text{Cl}$;

A : la masse atomique du noyau considéré (ici, ^{36}Cl) ;

$\frac{5,4 \cdot 10^{-4}}{A}$ représente l'inverse d'une énergie (en MeV^{-1}) soit : $\frac{1}{2Mc^2}$, c'est-à-dire

$$\frac{1}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot A(\text{uma})} = \frac{1,79 \cdot 10^{-36}}{3,32 \cdot 10^{-33} \cdot A} = \frac{5,4 \cdot 10^{-4}}{A} \frac{1 \text{ eV}}{c^2}$$

Nous présentons dans le tableau 1-4 l'énergie et l'intensité relative des principales raies gamma issues de la réaction $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$. Ce tableau est tiré d'une étude réalisée par Molnar *et al.* [MOLNAR-03]. La gamme d'énergie des gammas s'étale de 417 keV à 8579 keV. L'énergie de recul calculée par la relation (1.6) s'échelonne de 4 eV (pour le gamma de 417 keV) à 1,1 keV (pour le gamma de 8579 keV).

E_γ (keV)	517,1	786,3	788,4	1164,9	1951,1	1959,3	6110,8	7414,0
I_γ (pour 100 captures)	23,02	10,38	16,45	27,06	19,21	12,44	20,02	9,99
E_r (eV)	4,0	9,3	9,3	20,4	57,1	57,6	560,1	824,5

Tableau 1-4 : Probabilité d'émission de rayons γ issus de la réaction $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$ ($\sum I_\gamma = 203,8$) ainsi que l'énergie de recul correspondant à chaque gamma

Etant donné qu'une énergie de 25 eV est la plupart du temps suffisante pour déplacer un atome de son site quel qu'il soit [BLOW-71], on peut supposer que cet effet, conjugué aux effets balistiques des produits de fission conduit à une probabilité importante de déplacement du chlore-36 de son site initial.

II. Le cycle du combustible nucléaire

Le cycle du combustible nucléaire en France (Fig. 1-4) est constitué par l'ensemble des opérations nécessaires depuis la fabrication du combustible jusqu'à son retraitement et à son entreposage/stockage.

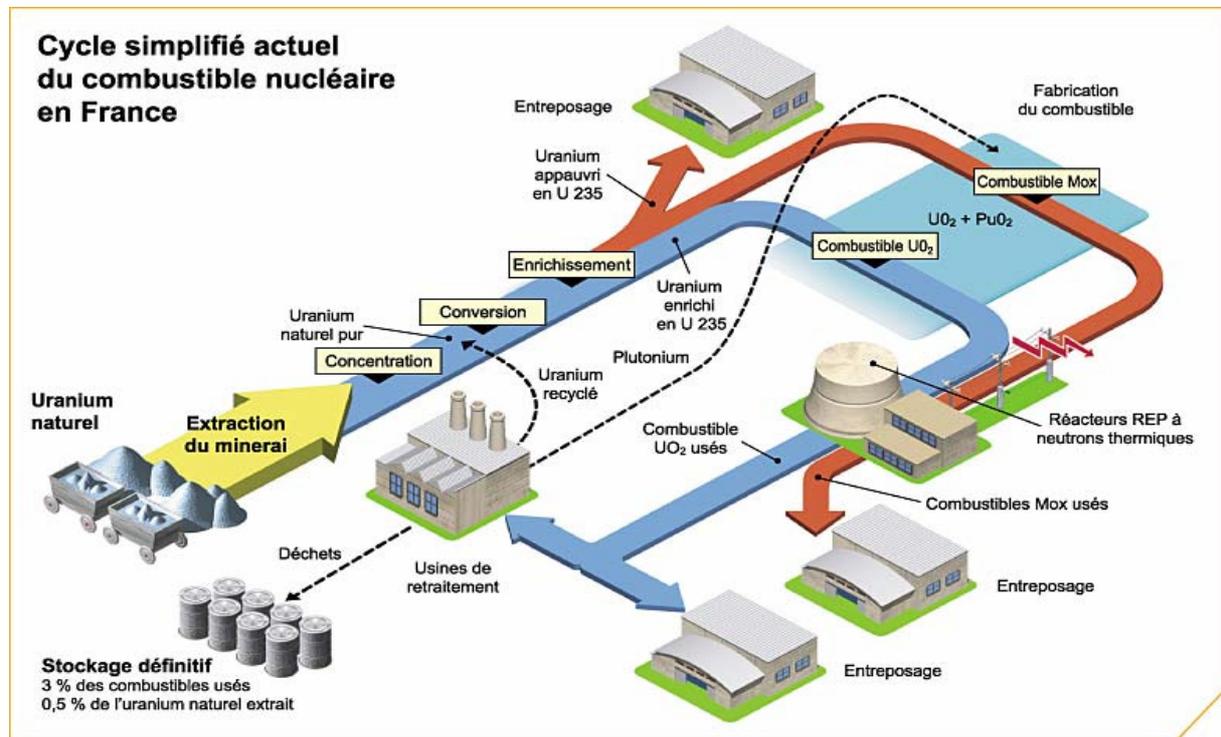


Figure 1-4 : Le cycle du combustible en France [CEA]

Dans ce cycle, il est communément établi de distinguer les trois parties suivantes :

- *l'amont du cycle* qui regroupe l'extraction du minerai, la concentration, le raffinage et la conversion de l'uranium, l'enrichissement en isotope fissile et la fabrication des pastilles de combustible utilisées en réacteur,
- *l'irradiation* en réacteur du combustible,
- *l'aval du cycle* qui comprend le retraitement et l'entreposage/stockage des déchets.

Areva NC (filiale à 100 % du groupe Areva), précédemment Cogema (**CO**mpanie **GE**nérale des **MA**tières nucléaires, jusqu'au 1^{er} mars 2006), est l'entreprise française qui gère les activités liées à l'amont du cycle électronucléaire jusqu'à l'étape d'enrichissement comprise.

Areva NP, précédemment Framatome ANP (**Adv**ances **N**uclear **P**ower) est la filiale d'Areva qui conçoit et fabrique les réacteurs des centrales nucléaires. Ce groupe s'occupe également de la fabrication des assemblages de combustible après l'étape d'enrichissement.

Enfin, les activités liées à l'aval du cycle comme le traitement du combustible utilisé en vue du retraitement, du confinement des radionucléides avant leur envoi à l'ANDRA (**Ag**ence **N**ationale pour les **D**échets **R**adioactifs) et du démantèlement des installations en fin de vie sont prises en charges par Areva NC.

II.1 L'amont du cycle

II.1.1 L'extraction de la mine

Le cycle du combustible commence par l'extraction du minerai uranifère illustré sur la figure 1-5 (l'uranium pur étant combiné à d'autres éléments chimiques dans la roche, il n'est pas directement exploitable). La dernière mine française ayant été définitivement fermée en mai 2001, Areva NC exploite désormais des mines implantées principalement au Niger, au Canada, en Australie et au Kazakhstan.



Figure 1-5 : Minerai d'uranium [WIKI]

La teneur en uranium varie selon le minerai mais elle est de toute façon faible (les gisements exploités les plus riches sont situés sur le site de Cigar Lake au Canada, et ne contiennent pas plus d'une centaine de kilogrammes d'uranium pour une tonne de minerai). Il est donc indispensable de concentrer l'uranium de ces minerais dans des usines situées à proximité des sites d'extraction.

II.1.2 De la concentration à la conversion

Les minerais sont tout d'abord grossièrement concassés, puis triés en fonction de l'intensité de leur radioactivité. Ils sont ensuite broyés plus finement et traités soit à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO_4) soit par du carbonate de soude (Na_2CO_3). Ceci a pour effet de passer l'uranium en solution. Il est ensuite extrait soit à l'aide d'un solvant organique, soit par échange d'ions sur résine et ré-extraction.

L'uranium est ensuite précipité sous forme d'uranate de magnésie, de soude ou d'ammonium. Les concentrés fabriqués ont alors l'aspect d'une pâte jaune brillant appelée « yellow cake » (Fig. 1-6).



Figure 1-6 : Yellow cake (agrandissement en médaillon) [LARADIO]

Le Yellow Cake contient entre 70 et 75 % d'uranium, lui-même constitué de 0,7 % d' ^{235}U , ce qui est insuffisant pour entretenir la réaction de fission. Pour alimenter les REPs, il faut disposer d'un combustible dont la proportion d' ^{235}U se situe entre 3 et 5 %. Il est donc nécessaire de passer par une étape d'enrichissement.

Avant l'étape d'enrichissement, il faut raffiner les Yellow cakes puis convertir le produit obtenu en UF_6 . Le Yellow cake est donc expédié vers la France pour prendre la direction des usines de la Comurhex à Malvézi. Le raffinage des Yellow cakes consiste en une dissolution par de l'acide nitrique puis en une extraction de l'uranium par une solution de TBP (Tri-N-Butyl Phosphate). Cette étape permet d'obtenir un nitrate d'uranyle de grande pureté (>99,95%).

La conversion du produit raffiné est effectuée en deux temps :

- Une première phase se déroule à l'usine Comurhex-Malvési via quatre étapes principales :
 1. précipitation du nitrate d'uranyle par l'ammoniac gazeux pour obtenir du diuranate d'ammonium (DUA),
 2. calcination du diuranate d'ammonium, vers 400 °C, pour produire l' UO_3 ,
 3. réduction de l' UO_3 par l'hydrogène pour obtenir de l' UO_2 ,
 4. hydrofluoration de l' UO_2 par l'acide fluorhydrique HF dans un four pour produire l' UF_4
- La seconde phase, réalisée à l'usine de Comurhex-Pierrelatte, transforme l' UF_4 par fluoration dans un réacteur à flamme en hexafluorure d'uranium (UF_6). Jusqu'à cette étape, aucun produit chloré n'a été utilisé ; ce qui laisse supposer que la pollution en chlore n'intervient que plus tard.

II.1.3 L'enrichissement

L'enrichissement est une opération difficile car l' ^{235}U et l' ^{238}U ont quasiment les mêmes propriétés chimiques. Comme le fluor ne possède qu'un seul isotope naturel ($A = 19$), il est possible de différencier les deux molécules ^{254}UF et ^{257}UF grâce à leur légère différence de masse. C'est pourquoi, actuellement, l'enrichissement de l'uranium est basé sur la différence de mobilité des gaz ^{254}UF et ^{257}UF . De tous les procédés d'enrichissement étudiés jusqu'à présent, deux ont été développés à l'échelle industrielle :

- la diffusion gazeuse,
- l'ultracentrifugation.

a) La diffusion gazeuse

C'est le procédé le plus utilisé dans le monde (USA, Russie, ...) et pour quelques années encore en France. Eurodif (European Gaseous Diffusion Uranium Enrichment Consortium), qui est une filiale d'Areva NC, réalise l'enrichissement de l'uranium par diffusion gazeuse à l'usine du Tricastin.

Le procédé consiste à faire passer l' UF_6 gazeux à travers des barrières poreuses (*Fig. 1-7*). Comme l' $^{235}\text{UF}_6$ est plus léger que l' $^{238}\text{UF}_6$, les molécules d' $^{235}\text{UF}_6$ traversent plus vite les barrières. La proportion de gaz est donc légèrement plus riche en atomes d' ^{235}U après chaque étage. Cette opération est renouvelée 1 400 fois pour atteindre un enrichissement de 3,5 %. Un flux appauvri (environ 0,25% d' ^{235}U) est également obtenu par ce procédé.

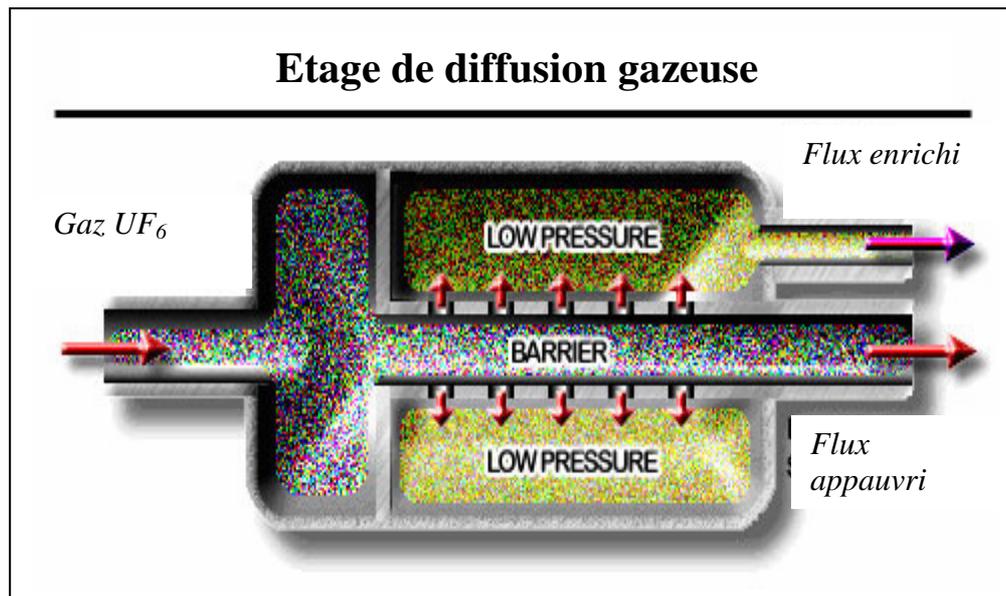


Figure 1-7 : Schéma du principe de la diffusion gazeuse

Le nettoyage des barrières poreuses se fait par l'intermédiaire du trifluorure de chlore ClF_3 , gazeux à température ambiante, qui est un composé très réactif. Le ClF_3 a également la propriété de fluorer les métaux par la réaction (1.7) :



C'est la première fois que le chlore est introduit dans le processus de fabrication du combustible et il est très probable que du ClF_3 (g) se retrouve dans l' UF_6 (g) à l'état de trace. Il a d'ailleurs été montré que, lorsque la réaction (1.7) est utilisée (dans des domaines d'application non nucléaires), il restait des traces de ClF_3 dans UF_6 [KAHR-01].

De plus, le standard ASTM C996-04e1 impose une teneur maximale en chlore, dans le produit UF_6 enrichi, de $100 \mu\text{g}/(\text{g d'U})$. Les analyses réalisées par Areva NC assurent une teneur inférieure à $20 \mu\text{g}/(\text{g d'U})$, ce qui est leur limite de détection.

b) L'ultracentrifugation

L'ultracentrifugation, moins gourmande en consommation d'énergie, remplacera à terme le procédé d'enrichissement par diffusion gazeuse (la première usine implantée en France entrera en activité en 2008).

L' UF_6 gazeux est introduit dans un cylindre tournant à très grande vitesse, sous vide, dans un carter étanche. Les molécules les plus lourdes $^{238}\text{UF}_6$, sous l'effet de la force centrifuge, sont envoyées à la périphérie du tube. Le gaz enrichi en isotope léger ^{235}U , au centre du tube, est transporté vers le haut pendant que le gaz enrichi en ^{238}U , plus lourd, descend. Les produits enrichis et appauvris sont ainsi récupérés aux deux extrémités, haute et basse, du tube.

II.1.4 La préparation des assemblages de combustible

Après enrichissement, l'hexafluorure d'uranium est transporté vers l'usine appartenant à l'une des filiales d'Areva NP : FBFC (**F**ranc**B**elge de **F**abrication de **C**ombustible) à Romans sur Isère qui continue le processus de fabrication du combustible.

L' UF_6 est converti en oxyde d'uranium par voie sèche. Ce processus débute par une hydrolyse par de la vapeur d'eau surchauffée (1.8).



Puis une seconde étape, par réduction d'hydrogène, permet de transformer le produit UO_2F_2 en UO_2 sous la forme d'une poudre noire très dense ($11,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Le standard C753-04 impose une teneur maximale en chlore de $100 \mu\text{g}/(\text{g d'U})$ dans la poudre UO_2 et les analyses d'Areva NP garantissent une teneur en chlore inférieure à $20 \mu\text{g}/(\text{g d'U})$.

ClF_3 étant très réactif à l'eau, le chlore est susceptible de se trouver à l'état Cl_2 voire à l'état HCl par une réaction du type de celle décrite en (1.9) [ROHWER-98] :



La poudre obtenue est ensuite comprimée en étant soumise à une presse uniaxiale (pression de 150 à 300 MPa) puis frittée à $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère argon-hydrogène pendant 4 heures, formant à la sortie des petits cylindres vert-noir appelés "pastilles", dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau 1-5. La densité théorique de ces pastilles est de $10,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Le standard ASTM C776-00 impose une teneur en chlore de $25 \mu\text{g}/(\text{g d'U})$ dans les pastilles d' UO_2 formées et les analyses garantissent à ce point une teneur inférieure à $20 \mu\text{g}/(\text{g d'U})$.

Il est à noter que la dissociation atomique du Cl_2 commence dès $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Aucune donnée bibliographique n'a pu jusqu'à présent identifier l'état du chlore dans les pastilles. Cependant, avec les données précédentes, l'hypothèse la plus probable est de considérer le chlore sous sa forme atomique dans les pastilles d' UO_2 .

	Valeur moyenne	Déviati o n standard
Densité géométrique (% Dth)	94,95	0,23
Diamètre (mm)	8,192	0,003
Hauteur (mm)	14,16	0,13
Taille des grains (μm)	9	2,4
O/U ratio	1,999	/

Tableau 1-5 : Quelques caractéristiques des pastilles d' UO_2 utilisées en réacteur (données fournies par FBFC)

Les pastilles sont ensuite empilées dans de longs tubes métalliques (appelés gaines) de 4 m de long en alliage de zirconium. En France, l'alliage le plus utilisé actuellement porte le nom de Zircaloy-4 (dont la composition type en masse est de 98,086 % en zirconium, de 1,47 % en étain, de 0,21 % en fer, de 0,11 % en chrome et de 0,124 % en oxygène). Ces "gaines", dont les extrémités sont bouchées de manière étanche constituent les "crayons" de combustible, qui vont être introduits dans le réacteur. La figure 1-8 a montre schématiquement la préparation d'un assemblage de combustible et la figure 1-8 b présente la photo de l'assemblage de combustible utilisé dans un REP.

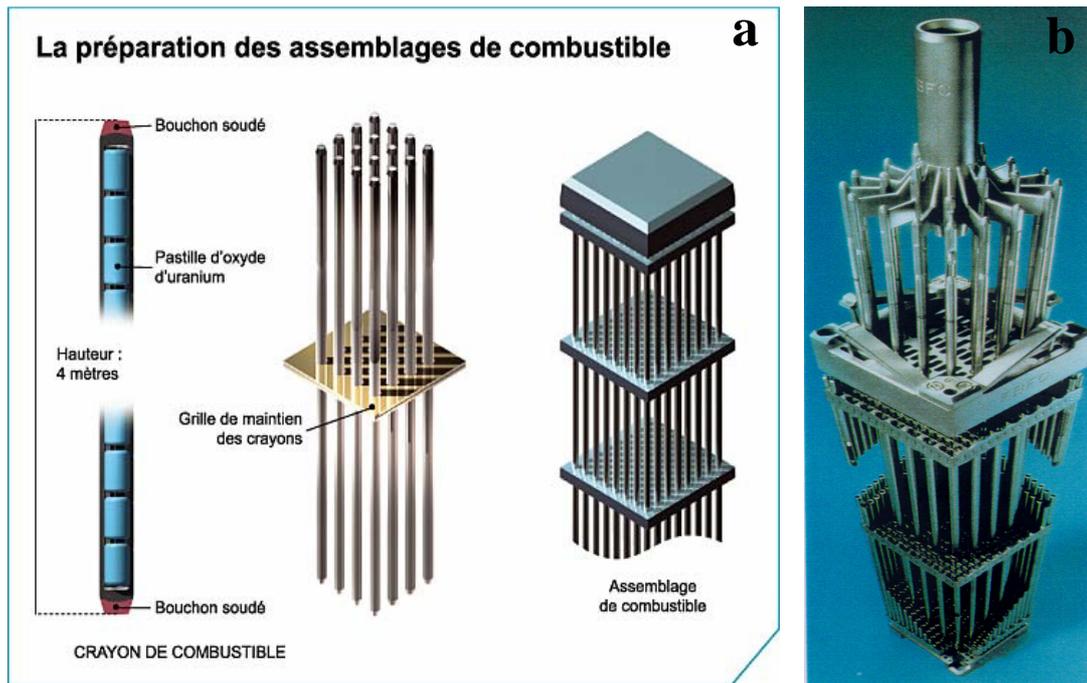


Figure 1-8 : a-Préparation des assemblages de combustible [CEA] / b-assemblage de combustible utilisé en REP [BAILLY]

Pour un REP, plus de 40 000 crayons sont préparés pour être rassemblés en “fagots” de section carrée, appelés assemblages de combustible. Chaque assemblage contient 264 crayons. Le chargement d’un réacteur nucléaire de 900 mégawatts nécessite 157 assemblages contenant en tout 11 millions de pastilles.

II.2 L’aval du cycle électronucléaire

Les opérations de l'aval du cycle consistent à gérer les matières radioactives issues de l'irradiation en réacteur (que ce soit le combustible, les crayons de combustible, ...).

Après 3 ou 4 ans de fonctionnement en réacteur, les assemblages dégagent une forte chaleur principalement due aux émissions β et γ , ces émissions étant issues de produits de fission à vie courte. Les assemblages de combustible usé sont donc tout d'abord placés dans la piscine de la centrale dédiée à cet usage, l'eau assurant le rôle de dissipateur thermique pour une durée minimale de deux ans.

Dans un second temps, les assemblages de combustible irradié sont acheminés vers un site d'entreposage. Cette étape permet de gérer les flux et la thermicité dans l'attente d'une décision sur leur devenir qui se décline selon deux voies appelées cycle fermé et cycle ouvert. Le cycle fermé (adopté notamment par la France et le Japon) se définit par une volonté de valorisation du combustible usé. En effet, 96 % du combustible usé peut être réutilisé en utilisant des procédés de retraitement tels que PUREX (**P**lутonium **U**ranium **R**efining by **EX**traction) qui va séparer l'uranium et le plutonium des produits non recyclables (produits de fission, produits d'activation et actinides mineurs). Le plutonium issu du retraitement est utilisé pour former un combustible qui est composé d'un mélange d'oxyde d'uranium et

oxyde de plutonium (appelés Mox, de l'anglais "Mixed Oxides"). En ce qui concerne l'uranium récupéré au cours du retraitement et qui est encore légèrement plus riche que l'uranium naturel (environ 1 % d'²³⁵U), il pourra être à nouveau enrichi à plus de 3 % et suivre une voie analogue à celle d'un combustible ordinaire.

Le cycle ouvert (adopté notamment par la Suède et les Etats-Unis), par opposition, voit le stockage direct du combustible irradié après leur retrait du réacteur.

II.2.1 Gestion des déchets radioactifs

L'agence pour l'Energie Nucléaire de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) donne la formulation suivante comme définition d'un déchet radioactif : « Est un déchet radioactif toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucune utilisation n'est prévue ».

Les déchets radioactifs (nucléaires ou non) ont été classés par l'ANDRA [ANDRA] en différentes catégories, suivant leur niveau de radioactivité (tableau 1-6) et la période radioactive des radionucléides qu'ils contiennent. Ils sont dits à vie longue (VL) lorsque leur période dépasse 30 ans et à vie courte (VC) dans le cas contraire.

Types de déchets	TFA (Très Faible Activité)	FA (Faible Activité)	MA (Moyenne Activité)	HA (Haute Activité)
Activité massique (Bq/g)	< 100	$100 < x < 10^5$	$10^5 < x < 10^8$	$\sim 10^{10}$

Tableau 1-6 : Critère de l'activité massique pour la différenciation des déchets radioactifs

Cet état des lieux permet d'envisager, pour chaque catégorie de déchets radioactifs (solides ou liquides), un conditionnement puis une solution de stockage.

Le conditionnement a pour objectif de mettre les déchets radioactifs sous une forme solide physiquement et chimiquement stable et d'assurer le confinement efficace et durable des radionucléides qu'ils contiennent. Pour cela, un matériau immobilise, soit par enrobage (déchets liquides, boues), soit par blocage (déchets solides) des déchets au sein d'une matrice, dont la nature varie avec le type de déchets (matrice vitreuse pour les produits de fission, d'activation et actinides mineurs ; ciment pour les boues ; ...). Les déchets ainsi conditionnés sont placés dans un conteneur en acier inoxydable étanche, formé d'une ou plusieurs enveloppes, le tout étant appelé colis.

Le but de l'entreposage (caractère provisoire), comme du stockage (caractère définitif), est de placer les colis de déchets dans un environnement tel qu'ils soient à l'abri des intrusions humaines et de l'eau qui constituent le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans la biosphère.

Si la décision politique a été prise de stocker les déchets TFA, FMA-VC et FA-VL, aucune solution n'est arrêtée pour les déchets MA-VL et HA-VL. Ces déchets (aussi connus sous la dénomination de déchets B et C) sont issus du retraitement du combustible usé. La solution de référence pour ces déchets est le stockage souterrain en couche géologique profonde

(typiquement 500 m). Cependant, cette solution doit encore faire l'objet d'études pour confirmer les résultats aujourd'hui obtenus.

Le tableau 1-7 fait l'état des lieux de la classification des déchets nucléaires, de leur origine et de leur destination.

	Description (symbole utilisé)	Origine	Destination
TFA	Béton, gravats, terres, ...	Démantèlement d'installations nucléaires	Centre de stockage (surface) de Morvilliers (Aube) Capacité : 650 000 m ³
FMA-VC	Gants, filtres, résines, boues cimentées, ...	Médecine et industrie nucléaire	Centre de stockage (surface) - de la Manche, fermé en 1994 (527 000 m ³) - de l'Aube, ouvert depuis 1992 (1 million m ³)
FA-VL	- Déchets radifères (<i>éléments radioactifs descendant des familles de l'uranium et du thorium</i>) - Déchets graphites	- Réhabilitation d'anciens sites industriels ayant utilisé des éléments radioactifs - Démantèlement des centrales de 1 ^{ère} génération	Mise en service en 2010
MA-VL	- Colis de coques et embouts cimentés (B4) - Colis de boues bitumées (B2) ...	Retraitement	A l'étude (entreposés en surface à Marcoule et à la Hague)
HA-VL	Colis de déchets vitrifiés contenant des produits de fission, d'activation et des actinides mineurs (C0 à C2)	Retraitement	A l'étude (entreposés en surface à Marcoule et à la Hague)

Tableau 1-7 : Classification des déchets nucléaires selon l'ANDRA

En condition de stockage ou d'entreposage, les colis de déchets seront soumis à diverses agressions aussi bien internes (principalement la radioactivité) qu'externes (principalement par l'action de l'eau). Entre les conteneurs et la barrière ultime (le milieu géologique) peuvent être interposés outre un éventuel surconteneur, d'autres barrières dites barrières ouvragées pour le remplissage et le scellement.

II.2.2 Scénarios possibles lors du stockage/entreposage

Afin d'étudier l'éventuel relâchement des radionucléides dans le milieu géologique, trois systèmes (système fermé, système ouvert insaturé ou saturé en eau) ont été définis comme cadres d'études pour un entreposage ou un stockage (Fig. 1-9).

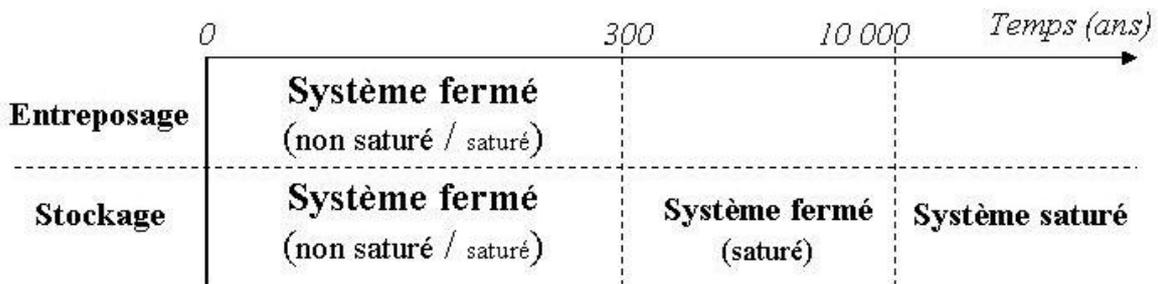


Figure 1-9 : Systèmes prédominants en fonction du temps [PRECCI]

Le détail des différents systèmes est donné par la suite et est résumé sur la figure 1-10.

- **le système fermé**

Les colis de déchets n'échangent de l'énergie qu'avec un milieu extérieur que ce soit par la chaleur ou par la radioactivité. Il n'y a pas d'altération du système considéré par l'extérieur. Ce système décrit principalement les premières années de stockage ou d'entreposage. L'évolution du combustible usé est contrôlée par sa température (qui est d'environ 100 °C au début du stockage et de 300 °C au début de l'entreposage à sec pour diminuer à environ 50 °C au bout de 300 ans) et sa radioactivité résiduelle.

- **le système ouvert dans des conditions non saturées en eau**

Dans ce cas, les colis sont soumis à une altération par un gaz en phase vapeur (la composition étant celle de l'air ou celle de l'hélium).

Le scénario correspond à un scénario d'accident lors de l'entreposage ou pendant les premières années de stockage en couches géologiques avant la resaturation en eau du site.

En présence d'air, le combustible s'oxyde provoquant ainsi un gonflement volumique important et un risque de relâchement des radionucléides gazeux et/ou volatils.

- **le système ouvert dans des conditions de saturation en eau**

Les colis sont en contact avec l'eau qui conduit à un relâchement progressif des radionucléides dans l'environnement. Ce scénario est surtout envisagé dans les dernières années d'un stockage en couches géologiques

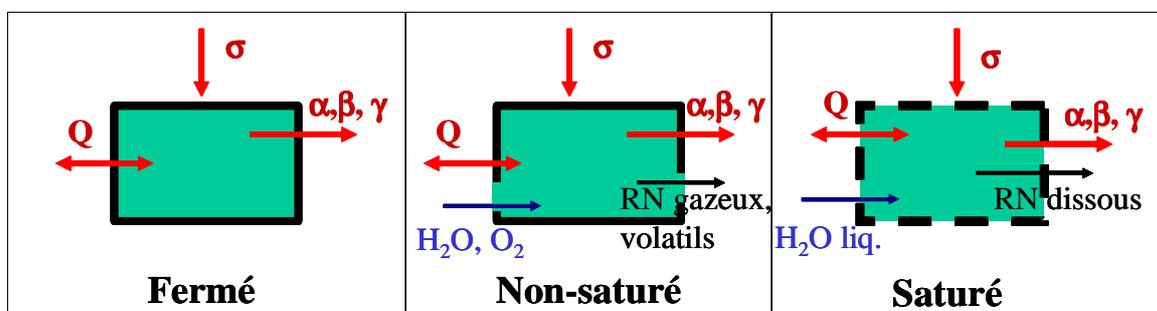


Figure 1-10 : Schémas des systèmes envisagés lors d'un entreposage / stockage [PRECCI]

III. Positionnement de notre étude

Nous rappelons que notre étude est une contribution au programme PRECCI (Programme de Recherche sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustible Irradiés) mené conjointement par le CEA et EDF. L'un des objectifs de ce programme est d'évaluer l'évolution du comportement des radionucléides présents dans le combustible en vue d'un stockage direct ou d'un entreposage de longue durée. Or, il apparaît que l'isotope 36 du chlore est un constituant majeur de la fraction labile, pouvant être facilement mobilisée lors de la resaturation en eau du site de stockage [JOHNSON-05]. Il est susceptible de ce fait de contribuer à la radioactivité de l'environnement de manière significative. Il est donc important d'évaluer les propriétés de migration du chlore dans le combustible et en particulier d'apprécier l'influence des défauts d'irradiation, susceptibles de modifier la localisation initiale du chlore au sein du combustible.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a pour sujet l'étude de la migration du chlore dans le dioxyde d'uranium. Ce manuscrit a été construit de la manière suivante :

- (i) une première partie exposant des données utiles à la compréhension de ce travail. Il s'agit d'un état des connaissances sur les propriétés de la matrice UO_2 et sur les résultats d'études de migration d'autres radionucléides dans UO_2 ,
- (ii) une partie détaillant le protocole expérimental mis en place pour suivre la migration du chlore dans UO_2 ,
- (iii) une partie présentant les résultats expérimentaux portant sur l'étude des effets de la température sur la migration du chlore,
- (iv) une partie présentant les résultats expérimentaux portant sur l'étude des effets d'irradiation sur la migration du chlore,
- (v) une dernière partie exposant les résultats de calculs *ab initio* effectués pour permettre une meilleure compréhension des mécanismes de migration du chlore.

Chapitre 2 :

Rappels théoriques et bibliographiques

Ce chapitre a pour but de familiariser le lecteur avec notre matrice d'étude qui est le dioxyde d'uranium. Nous allons donc donner un aperçu général de quelques unes de ses propriétés et de son comportement qui seront utiles à la compréhension de ce manuscrit.

Dans les deux premières parties, nous exposerons successivement les propriétés structurales et électroniques de UO_2 , puis son comportement vis-à-vis de l'oxydation.

Dans une troisième partie, nous décrirons les types de défauts ponctuels pouvant se former dans UO_2 et susceptibles de jouer un rôle dans la diffusion du chlore.

Dans la quatrième partie, nous ferons référence à d'autres études de la littérature concernant, d'une part, l'autodiffusion de l'oxygène et de l'uranium et, d'autre part, la diffusion de divers radionucléides dans UO_2 .

I. Propriétés cristallographiques, électroniques et magnétiques de la matrice UO_2

I.1 Propriétés cristallographiques

La structure cristalline de l' UO_2 a été déterminée en premier lieu par Goldschmidt *et al.* [GOLDSCHMIDT-23]. Ils localisèrent les atomes d'uranium par diffraction de rayons X et proposèrent comme structure celle de la fluorine (CaF_2) correspondant au groupe d'espace 225 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Cette structure a été confirmée plus tard notamment par Willis [WILLIS-63]. Les positions de Wyckoff de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 correspondent à celles du calcium et du fluor dans CaF_2 , c'est-à-dire :

$$(4a) : (0 ; 0 ; 0)$$

pour l'uranium

$$(8c) \begin{cases} (0,25 ; 0,25 ; 0,25) \\ (0,75 ; 0,75 ; 0,75) \end{cases}$$

pour le 1^{er} atome d'oxygène

pour le 2^{ème} atome d'oxygène

On peut représenter de deux manières possibles la maille conventionnelle (4 atomes d'uranium et 8 d'oxygène) de ce cristal. Il est possible de considérer que :

- les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques. Chaque site octaédrique situé au centre du cube formé par les atomes d'oxygène est alors inoccupé. La figure 2-1 (a) illustre ce cas.
- les atomes d'oxygènes forment une supercellule composée de huit mailles cubiques simples. Lorsque le centre du cube formé par quatre atomes d'oxygène est occupé par un atome d'uranium, les centres des réseaux cubiques simples adjacents sont inoccupés. La figure 2-1 (b) illustre ce cas.

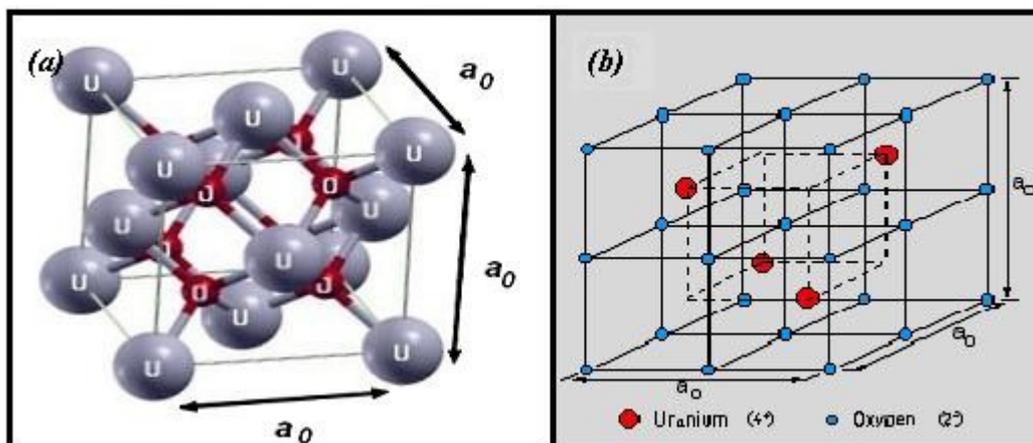


Figure 2-1 : Deux représentations du système UO_2 : (a) par le sous-réseau cationique qui est cubique à faces centrées. (b) par le sous-réseau anionique qui forme un ensemble de réseaux cubiques simples.

En utilisant le paramètre de maille a_0 du réseau cubique UO_2 (déterminé expérimentalement égal à 5,47 Å [WILLIS-63]), il est facile de calculer les différentes distances inter-atomiques (Tableau 2-1).

Distance uranium-uranium :	3,67 Å
Distance oxygène-oxygène :	2,74 Å
Distance uranium-oxygène :	2,37 Å

Tableau 2-1 : Distances inter-atomiques dans la matrice UO_2

La cohésion du cristal est essentiellement assurée par l'interaction coulombienne entre les cations U^{4+} et les anions O^{2-} . Cette interaction coulombienne traduit le caractère ionique du cristal UO_2 .

I.2 Propriétés électroniques et magnétiques

I.2.1 Rappels théoriques

Nous considérons la théorie des bandes, c'est à dire des électrons délocalisés dans un cristal et qui occupent des états énergétiques appelés bandes d'énergie. Ces bandes, dites permises, sont séparées par d'autres bandes dans lesquelles aucun état électronique n'est autorisé. La répartition des électrons dans les bandes permises obéit aux lois de la thermodynamique statistique pour les fermions, c'est à dire à l'équation (2.1) [KITTEL].

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_f)}{kT}}} \quad (2.1)$$

avec : E_f , Energie de Fermi. Cette énergie est définie, à $T = 0$ K, comme étant l'énergie maximale des états occupés par les électrons.

On nomme, à $T = 0$ K, la dernière bande entièrement remplie par des électrons comme étant la bande de valence et la bande énergétique supérieure comme étant la bande de conduction. Le gap représente l'écart entre l'énergie de Fermi et le premier état de la bande de conduction. Lorsqu'un électron peut passer à un état énergétique supérieur à l'énergie de Fermi, le solide devient conducteur. Le remplissage des bandes énergétiques détermine donc l'état de conduction du solide (Fig. 2-2) :

- dans les **solides diélectriques** (les « isolants »), les électrons de valence remplissent les niveaux de la bande de valence et la bande de conduction est vide. Le gap est typiquement de l'ordre de 5 eV et peut aller jusqu'à 14 eV (cas extrême mesuré pour le composé LiF),
- dans les **conducteurs**, la bande de conduction est partiellement remplie et E_f est donc située au cœur de la bande de conduction,
- dans les **semi-conducteurs**, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit faible, soit important. La valeur du gap est d'environ 1-2 eV.

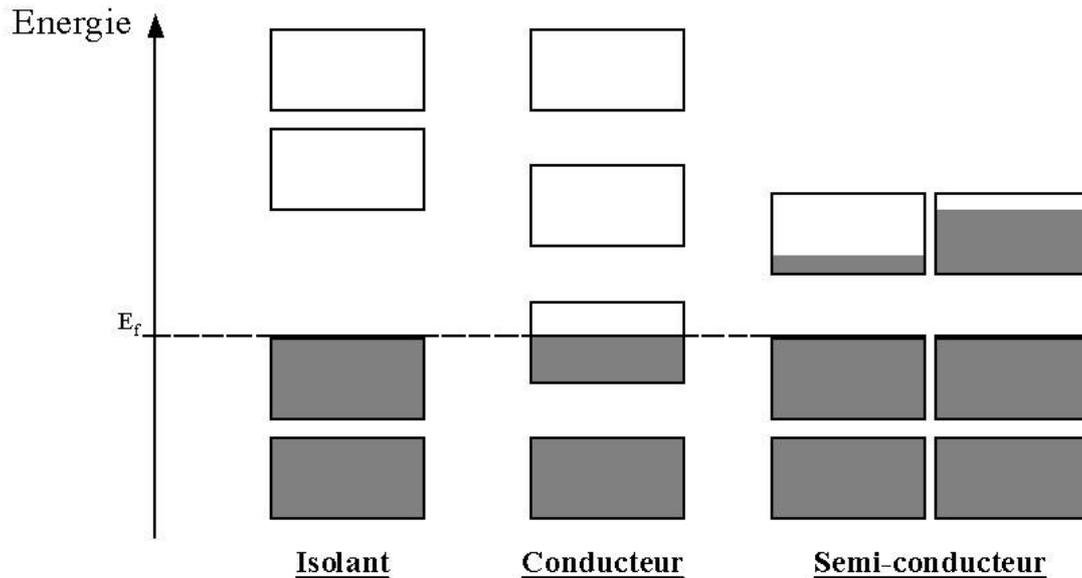


Figure 2-2 : Schéma de la population en électrons de bandes d'énergie permises dans un isolant, un conducteur et deux semi-conducteurs (à $T > 0 K$). Les zones grisées correspondent aux régions remplies d'électrons. E_f représente l'énergie de Fermi [KITTEL]

I.2.2 Données sur UO_2

La configuration électronique de l'uranium métal est $[Rn].5f^3.6d^1.7s^2$. L'ion U^{4+} , constitutif du cristal UO_2 , a donc comme configuration électronique $[Rn].5f^2$. Les électrons de valence 5f sont responsables des propriétés électroniques et magnétiques du cristal UO_2 . En effet, il existe une compétition entre l'effet de répulsion de coulomb classique et les effets purement quantiques qui existent entre les deux électrons 5f.

Les premières expériences menées pour sonder les propriétés magnétiques d' UO_2 ont eu lieu il y a plus de 40 ans. A cette période, Frazer *et al.* [FRAZER-65], en utilisant une méthode de diffraction par neutrons, ont établi que UO_2 présentait une transition discontinue à la température de Néel T_N de 30,8 K. Cette transition, confirmée depuis par RMN (Résonance magnétique nucléaire) [IKUSHIMA-01], montre le passage d'un état paramagnétique à un état antiferromagnétique (soit un arrangement antiparallèles des spins dans le cristal).

Par des analyses détaillées de spectres à photoémissions, Kotani *et al.* [KOTANI-93] ont suggéré que la matrice UO_2 était un isolant de Mott [MOTT-74]. En effet, les interactions entre les électrons 5f étant importantes, il se produit une localisation des électrons qui restent accrochés aux atomes constituant le réseau cristallin. Le transport de charge n'est alors plus possible et le solide devient un isolant qui est alors dit isolant de Mott. Les auteurs trouvèrent alors un gap d'environ 2 eV.

Cette étude fait suite à de nombreuses études expérimentales dédiées à localiser les électrons 5f dans des bandes énergétiques. L'une des premières études expérimentales abouties [COX-87] montre que les bandes d'énergies, dans la région de l'énergie de Fermi, peuvent être divisées en 3 régions :

- une bande de valence composée principalement d'électrons O_{2p} , U_{5f} et U_{6d} qui contribuent à la plupart des liaisons. Cette bande de valence est située à 4-8 eV en-dessous de l'énergie de Fermi,

- une bande étroite peuplée par des électrons U_{5f} . Cette bande est située à environ 1,5 eV en dessous du niveau de Fermi,
- une bande de conduction située à un peu moins d'1 eV au-dessus du niveau de Fermi. Lorsque cette bande est peuplée, les électrons sont principalement des électrons U_{5f} et U_{6d} .

On observe donc un gap optique (entre la bande de valence et la bande de conduction) de 5-9 eV. Cependant, la présence des électrons 5f à proximité de l'énergie de Fermi fait apparaître un gap de charge d'environ 2 eV.

Ce gap de 2 eV est donc assez faible pour considérer UO_2 comme un semi-conducteur. Une étude de Meek [MEEK-01] sur la conductivité électrique de plusieurs matériaux met en évidence le caractère semi-conducteur de UO_2 monocristallin pour des températures supérieures à 300 K (Fig. 2-3).

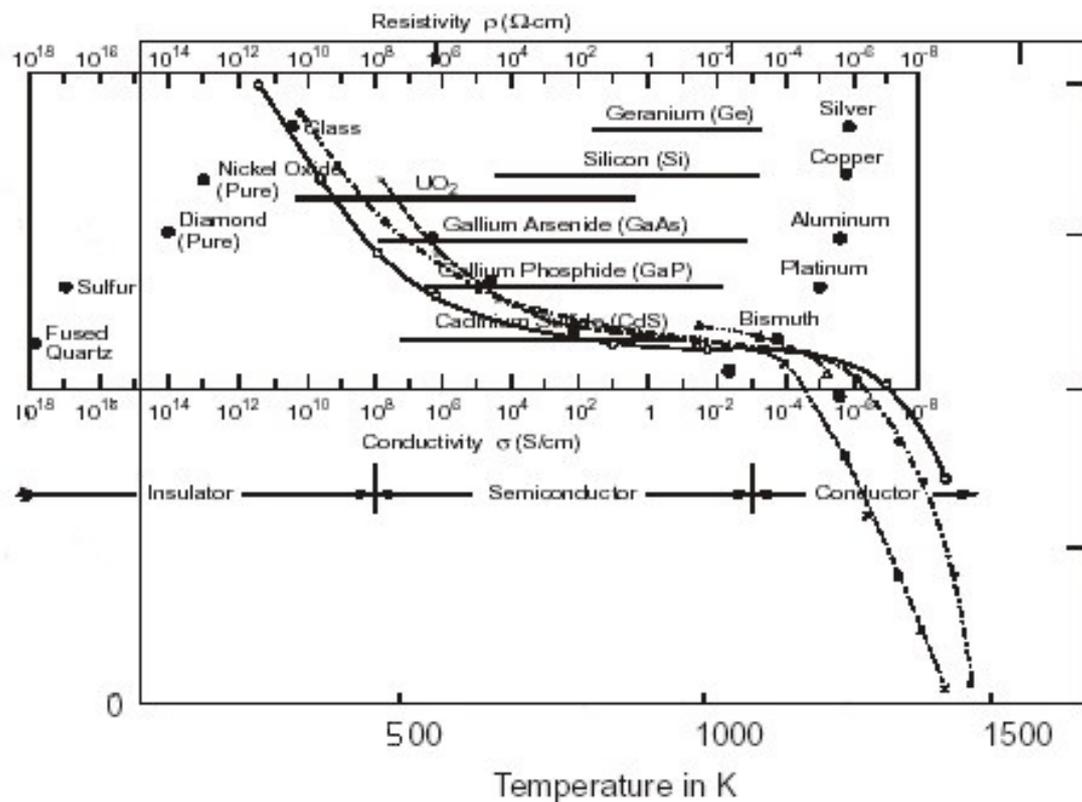


Figure 2-3 : Comparaison de la conductivité électrique de UO_2 monocristallin avec des isolants, des semi-conducteurs et des conducteurs types [MEEK-01]

I.3 En résumé

UO_2 est un solide ionique qui cristallise dans le système cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est de 5,47 Å. Le solide est un isolant de Mott qui possède un gap de charge d'environ 2 eV. Ce gap est assez faible, ce qui confère à UO_2 les propriétés d'un semi-conducteur. Il se caractérise par un état anti-ferromagnétique (pour $T < 30,8$ K).

II. Oxydation de UO_2

Les mécanismes d'oxydation de UO_2 ont fait l'objet de nombreuses études (en particulier dans un domaine de températures inférieures à 400 °C) dans la mesure où les transformations subies par le combustible peuvent affecter ses propriétés de confinement lors de l'entreposage ou du stockage [PRECCI]. En effet, les changements de stœchiométrie s'accompagnent de changements de densité, du gonflement de la matrice (Fig. 2-4) et de fissures pouvant avoir une incidence sur le relâchement des radionucléides.

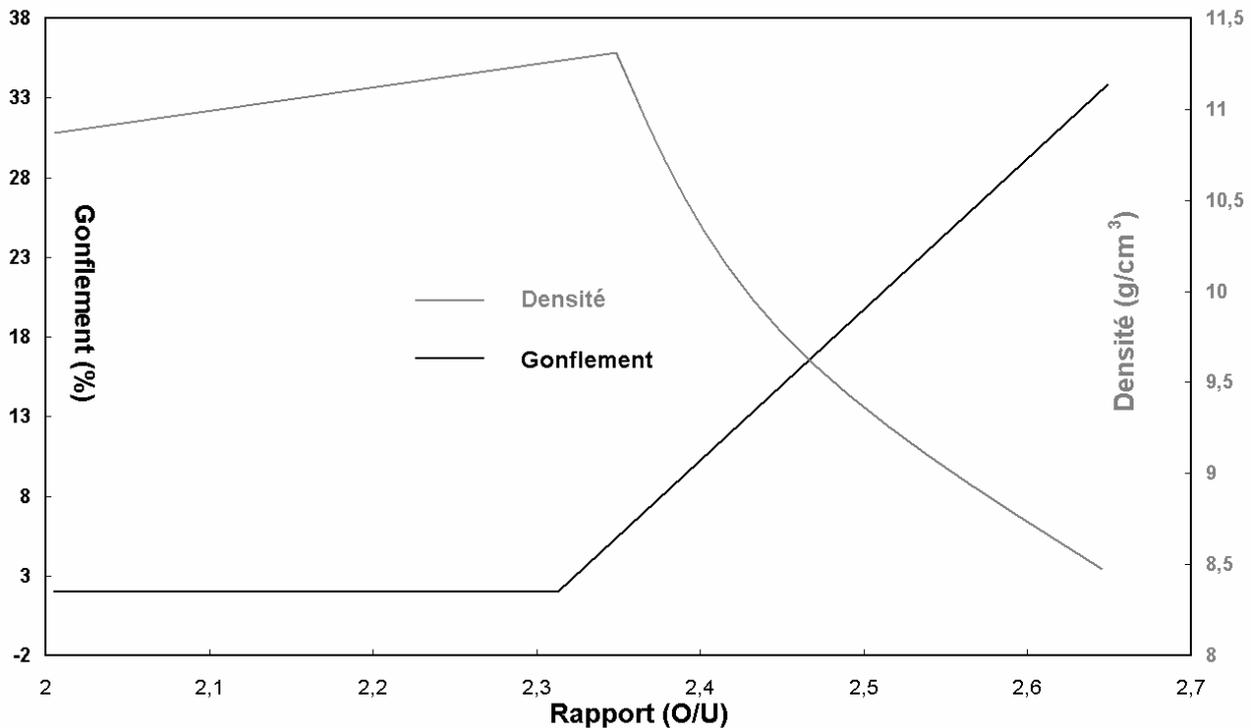


Figure 2-4 : Variation de la densité et du gonflement en fonction du rapport O/U lors de l'oxydation de la matrice UO_2 [PRECCI]

Les premières études, qui datent de plus de 40 ans [GRONVOLD-55] [BLACKBURN-58] [HOEKSTRA-61], se sont attachées à décrire les principaux oxydes d'uranium et leurs variétés allotropiques formées lors de l'oxydation de UO_2 .

Le diagramme de phases (Fig. 2-5) récapitule le domaine de stabilité des différents oxydes d'uranium en fonction du rapport O/U et de la température. L'observation de la figure 2-5 indique que les principaux oxydes d'uranium sont UO_2 , U_4O_9 (O/U = 2,25), U_3O_7 (O/U = 2,33), U_3O_8 (O/U = 2,67) et UO_3 . Le tableau 2-2 récapitule les mailles cristallographiques de ces différents oxydes d'uranium ainsi que le degré d'oxydation de l'uranium dans ces composés. Il a été montré que le degré d'oxydation de l'uranium dans ces composés était uniquement +IV et/ou +VI [VERBIST-75]

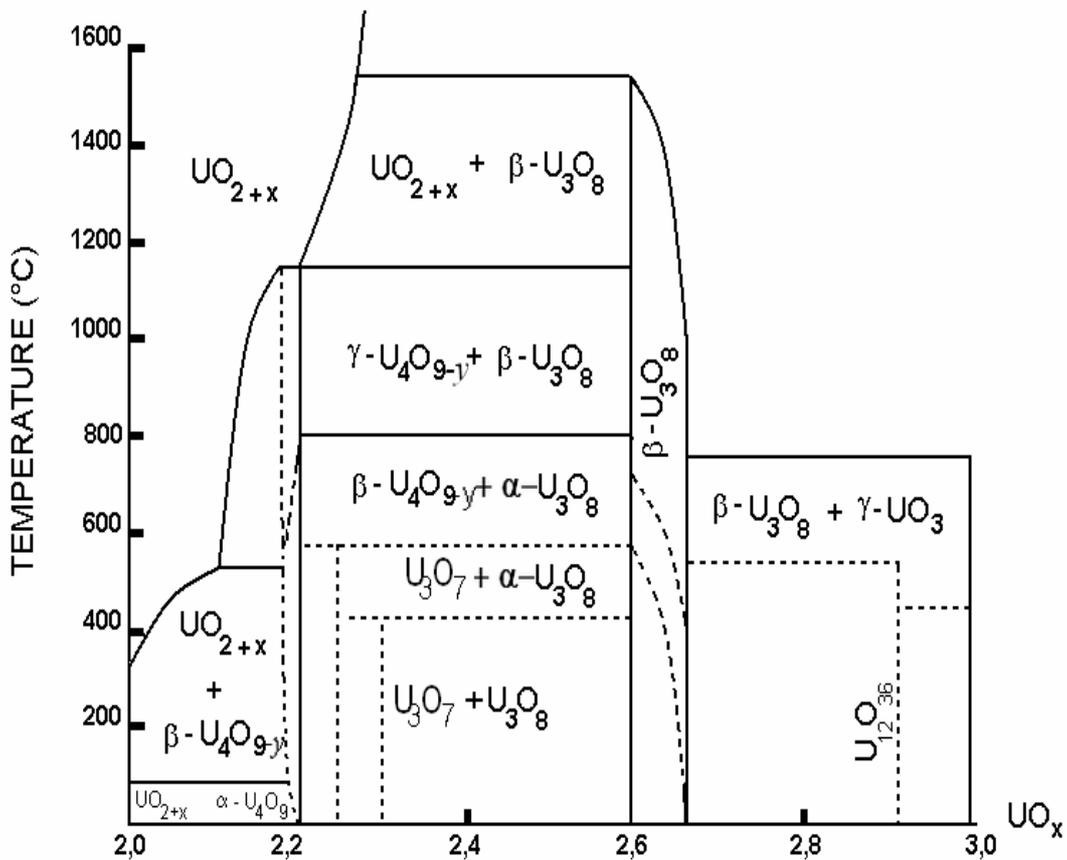


Figure 2-5 : Diagramme de phases du système U-O [KEIM-77]. Seules les principales phases ont été indiquées pour ne pas surcharger le diagramme

	UO ₂	U ₄ O ₉	U ₃ O ₇	U ₃ O ₈	UO ₃
Degré d'oxydation de l'uranium	+ IV	+ IV (75 %) + VI (25 %)	+ IV (66 %) + VI (33 %)	+ IV (33 %) + VI (66 %)	+ VI
Structure cristallographique	Cubique	Cubique	Quadratique	Orthorhombique	Hexagonale
Paramètres de maille (Å)	a = 5,47	a = 5,47	c/a = 1,031 (α-U ₃ O ₇) c/a = 0,989 (β-U ₃ O ₇)	a = 6,72 b = 11,96 b = 4,145	a = 6,756 b = 3,962 b = 4,146

Tableau 2-2 : Caractéristiques des différents oxydes formés lors de l'oxydation de UO₂

Nous avons vu que les mécanismes d'oxydation d' UO_2 se caractérisent par des évolutions stœchiométriques et cristallographiques. Ces mécanismes sont conditionnés par des facteurs tels que la température, l'humidité, la pression partielle d'oxygène, les dopants et l'irradiation.

Dans deux études récentes, Rousseau *et al.* [ROUSSEAU-04][ROUSSEAU-06] ont étudié l'oxydation d' UO_2 à U_3O_8 à l'air et à 250°C .

Ils ont défini quatre domaines cinétiques régissant la transformation progressive d' UO_2 en U_3O_8 et caractérisé les phases cristallines associées :

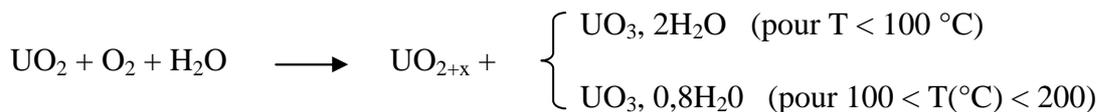
- Le premier domaine correspond à la transformation d' UO_2 (cubique) en U_4O_9 (cubique).

- Dans le deuxième domaine deux réactions simultanées permettent de transformer UO_2 en U_4O_9 et U_4O_9 en U_3O_7 (quadratique).

- Les deux derniers domaines conduisent à la formation d' U_3O_8 (orthorhombique).

La transformation en U_3O_8 s'accompagne d'une augmentation de volume de 36% environ.

La formation de l'oxyde UO_3 est favorisée au contact de l'eau. A basse température, il y a compétition entre l'action de l'eau et celle de l'oxygène pour la formation d'un oxyde d'uranium sur stœchiométrique (UO_{2+x}) ou d'une phase UO_3 hydratée comme le montre la réaction suivante :



Il est à noter que les phases α -, β - et γ - UO_3 se décomposent thermiquement à l'air en U_3O_8 respectivement à 600 , 550 et 680°C . [WHEELER-64]. Aucune phase d' UO_3 n'a été observée au-delà de 700°C .

En conclusion, il est nécessaire, pour étudier les mécanismes de diffusion thermiques dans UO_2 , de se placer dans des conditions expérimentales où l'on contrôle la stœchiométrie du matériau.

De ce point de vue, et en particulier lorsqu'on étudie la diffusion d'un élément à la surface du matériau, il est indispensable d'effectuer les recuits sous vide ou en atmosphère réductrice et de contrôler la stœchiométrie avant et après le recuit.

III. Les défauts dans UO_2

D'une manière générale, les défauts favorisent la diffusion des impuretés dans un solide. Pour appréhender les processus de migration des radionucléides, il est donc important de s'intéresser au désordre constitutif de la matrice (principalement des défauts ponctuels) et aux défauts induits par l'irradiation (défauts ponctuels et étendus). Deux approches principales sont en général utilisées pour étudier la diffusion et les défauts ponctuels dans les solides: l'approche expérimentale et l'approche de la chimie computationnelle (simulation par des calculs informatiques). Pour cette dernière, les énergies de formation des défauts sont obtenues à l'aide de calculs statiques ($T = 0 \text{ K}$).

III.1 Rappels théoriques

Le terme défaut désigne toute rupture de la périodicité du réseau ou de la structure. Si maintenant, la rupture de la périodicité du réseau induite par un défaut a un caractère restreint (une ou quelques positions atomiques), on parle alors de défauts ponctuels. Ces défauts sont le résultat de sources diverses comme l'irradiation, la présence d'un champ électrique, ... Ils influencent les propriétés physiques du réseau que ce soit la conductivité électrique, la diffusion, les propriétés mécaniques, ...

III.1.1 Notation de Kröger-Vink

La notation de Kröger-Vink est une méthode standard pour "étiqueter" les défauts dans les solides cristallins. Elle décrit la nature chimique de l'espèce (lacune, atome, ion), la position de l'espèce et la charge relative du défaut. Un défaut ponctuel se note donc de manière générale : X_Y^c

Avec :

- X la nature chimique,
- Y la position (soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit «i» ou «I» pour un interstitiel),
- c la charge relative (soit une apostrophe «'» pour une charge relative négative, soit un point «•» pour une charge relative positive, soit rien ou une croix «x» pour une charge nulle).

III.1.2 Classification des défauts ponctuels

Trois grands types de défauts peuvent être définis : les lacunes, les auto-interstitiels et les impuretés [QUERE-88] :

- les **lacunes** (on parle également de défauts simples de Schottky). Un défaut lacunaire correspond à l'absence d'un atome sur un site du réseau,
- les **auto-interstitiels**. Un défaut interstitiel correspond à la présence dans le réseau d'un atome surnuméraire. Cet atome étant de la même nature que les atomes du réseau, on parle d'auto-interstitiel,

- les **impuretés**. Il s'agit d'atomes étrangers au réseau cristallin présents dans la matrice. Il existe principalement deux sites pour ces impuretés :
 - (i) les sites interstitiels (on parle alors simplement de défaut d'interstitiel)
 - (ii) le site d'un atome constitutif (on parle alors de substitution).

Ces défauts sont illustrés sur la figure 2-6.

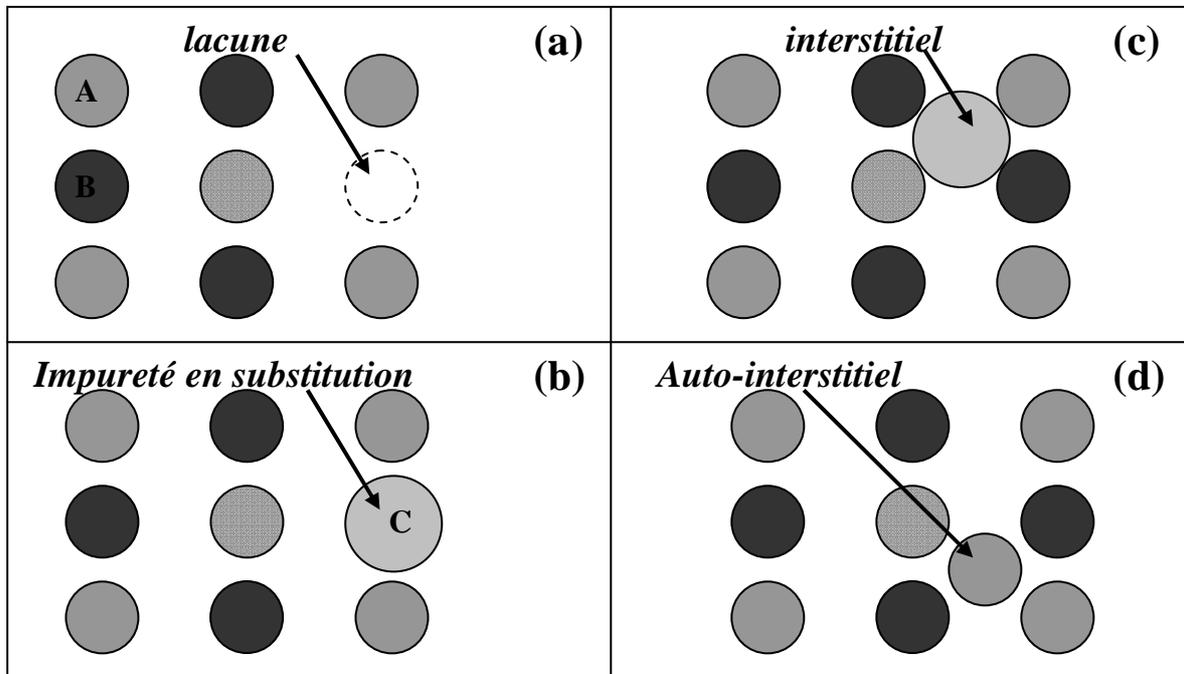


Figure 2-6 : Illustration des défauts ponctuels usuels. (a) : lacune d'une atome B (V_B). (b) substitution d'une impureté C en B (C_B). (c) interstitiel de l'impureté C (C_i). (d) auto-interstitiel d'un atome A (A_i)

Nous présentons, à titre d'exemple, les défauts ponctuels possibles dans un cristal ionique AB (Na^+Cl^- par exemple) contenant des impuretés C de calcium Ca^{2+} (Tableau 2-3)

	Atome A (Na^+)	Atome B (Cl^-)	Lacune	Atome C (Ca^{++})
Site A	Na_{Na}	Cl_{Na}''	V_{Na}^{\cdot}	Ca_{Na}^{\cdot}
Site B	Na_{Cl}''	Cl_{Cl}	V_{Cl}^{\cdot}	Ca_{Cl}'''
Site interstitiel	Na_i^{\cdot}	Cl_i^{\cdot}	V_i	Ca_i''

Tableau 2-3 : Défauts ponctuels pouvant exister dans un cristal ionique AB (Na^+Cl^-) contenant une impureté C (Ca^{2+})

Les défauts ponctuels du réseau peuvent s'associer avec des impuretés ou des atomes constitutifs pour former des complexes. Les complexes plus simples sont des paires, comme par exemple, l'association de deux lacunes pour former une bi-lacune (on dit aussi défaut double de Schottky) ; l'association d'une lacune et d'un atome constitutif de la matrice en

sites proches voisins (paires de Frenkel) ; association de deux impuretés en sites proches voisins, ...

La figure 2-7 montre l'illustration de deux exemples de ces complexes.

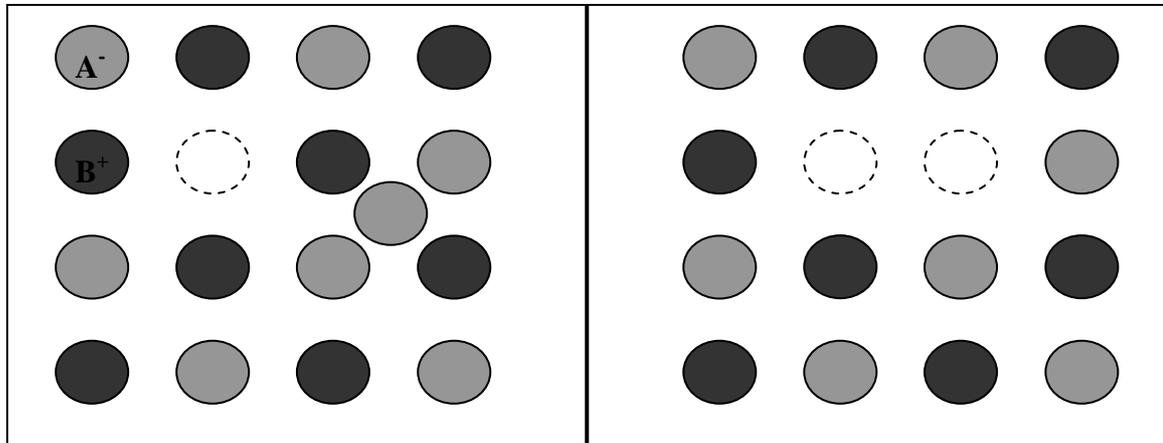


Figure 2-7 : Illustration d'un défaut de Frenkel (V_A^\bullet, A_i') (à gauche) et d'un défaut double de Schottky (V_A^\bullet, V_B') (à droite)

III.2 Les défauts ponctuels dans UO_2

Dans le réseau UO_2 , les différents défauts ponctuels possibles sont des lacunes d'uranium (V_U), des lacunes d'oxygène (V_O), et des interstitiels (que ce soit des interstitiels d'oxygène, d'uranium ou des interstitiels d'impuretés). Le site interstitiel le plus probable est la position au centre du réseau UO_2 (site octaédrique) [WILLIS-64]. La figure 2-8 illustre le défaut ponctuel Cl_I^0 dans ce site octaédrique.

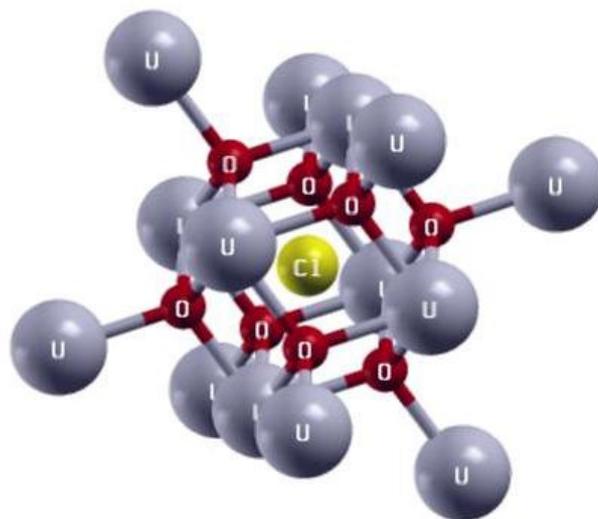


Figure 2-8 : Interstitiel de chlore (Cl_I^0) dans le site octaédrique du réseau UO_2

Des calculs effectués en GGA (Generalized Gradient Approximation) et en LDA (Localised Density Approximation) ont permis de déterminer l'énergie de formation de ces défauts (nous verrons dans le chapitre 6 le détail de ces méthodes). Crocombette *et al.* [**CROCOMBETTE-01**] et Freyss *et al.* [**FREYSS-05**] ont calculé les stabilités relatives de ces défauts (Tableau 2-4).

	Références	V ₀	V _U	U _I	(O _I) ⁰
GGA	[FREYSS-05]	6,1 eV	4,8 eV	7,0 eV	-2,5 eV
LDA	[CROCOMBETTE-01]	6,7 eV	3,3 eV	7,3 eV	-2,9 eV

Tableau 2-4 : Energie de formation des défauts ponctuels usuels dans UO₂

Le résultat de ces calculs montre que seul le site O_I⁰ est stable puisque son énergie de formation est négative. Cela traduit la facilité d'UO₂ à incorporer des atomes d'oxygène en sites interstitiels, sans en modifier la structure cristallographique.

Dans UO₂ (et à plus forte raison dans UO_{2+x}), le désordre intrinsèque correspond en majorité à des défauts de Frenkel d'oxygène avec une minorité de défauts de Schottky [**CATLOW-77**]. En utilisant le système de notation de Kröger-Vink, on peut décrire les équilibres de formation de ces défauts de la manière suivante :

(i) formation d'un défaut de Frenkel d'oxygène



La constante d'équilibre, K_f est donnée par la relation (2.3).

$$K_f = [\text{O}_i''] [\text{V}_o''] \quad (2.3)$$

(ii) la formation d'un trio de Schottky



La constante d'équilibre, K_s est donnée par la relation (2.4).

$$K_s = [\text{V}_U''''] [\text{V}_o'']^2 [(\text{O}_o)^x]^2 [(\text{U}_U)^x] \quad (2.4)$$

La relation (2.4) peut également se réécrire comme la relation (2.5).

$$K_s = [\text{V}_U''''] [\text{V}_o'']^2 [\text{UO}_2] \quad (2.5)$$

L'énergie de formation de ces défauts a été mesurée expérimentalement par Matzke [**MATZKE-86**] et simulée par calculs en GGA et en LDA. Les résultats sont présentés dans le tableau 2-5.

	Références	Paire de Frenkel (oxygène)	Paire de Frenkel (uranium)	Trio de Schottky
GGA	[FREYSS-05]	3,6 eV	11,8 eV	5,6 eV
LDA	[CROCOMBETTE-01]	3,9 eV	10,7 eV	5,8 eV
expérimental	[MATZKE-86]	3,0-4,6 eV	9,5 eV	6,0-7,0 eV

Tableau 2-5 : Energies de formation des défauts de Frenkel et des défauts Schottky dans UO₂

On déduit de ce tableau que la formation des paires de Frenkel d'uranium n'est pas favorisée car l'énergie de formation est supérieure à 10 eV, alors que les paires de Frenkel d'oxygène sont les plus faciles à créer.

Lors d'un bombardement ionique, l'interaction de particules énergétiques avec la matière conduit principalement au déplacement des électrons et au déplacement des atomes hors de leur site comme décrit dans l'annexe 1. La prédominance de chaque processus (collisions élastiques ou inélastiques) est reliée au dépôt d'énergie par nucléon laissé par l'ion incident. Le tableau 2-6 indique les principaux déplacements induits dans UO_2 suivant la nature et l'énergie de la particule incidente.

	Energie (MeV)	Parcours projeté (μm)	Fraction de l'énergie perdue : <i>collisions élastiques /</i> <i>collisions inélastique</i>	Nombre de défauts formés
Produits de fission légers (Kr, Mo, ...)	~95	~9	0,03 / 0,97	4×10^4
Produits de fission lourds (I, Ba, ...)	~70	~7	0,06 / 0,94	6×10^4
Particules α	~5,5	~15	0,01 / 0,99	2×10^2
Atome de recul	~0,1	$\sim 2 \times 10^{-2}$	0,90 / 0,10	$1,5 \times 10^3$

Tableau 2-6 : *Déplacements induits dans UO_2 pour différentes sources de bombardement [MATZKE-01]*

Lorsqu'il y a collision élastique, un atome de la matrice heurté directement par une particule incidente est communément appelé en anglais PKA (Primary Knock-on Atom). Le PKA peut à son tour heurter d'autres atomes et créer ainsi ce qu'on désigne par une cascade de collisions. Chaque déplacement d'un PKA entraîne majoritairement la création d'un défaut de Frenkel qui est composé d'une lacune et d'un atome de la matrice en position interstitielle [FAVENNEC-93].

Dans UO_2 , les paires de Frenkel d'oxygène sont les plus faciles à créer d'après ce que nous avons vu précédemment. Ce phénomène est illustré sur la figure 2-9.

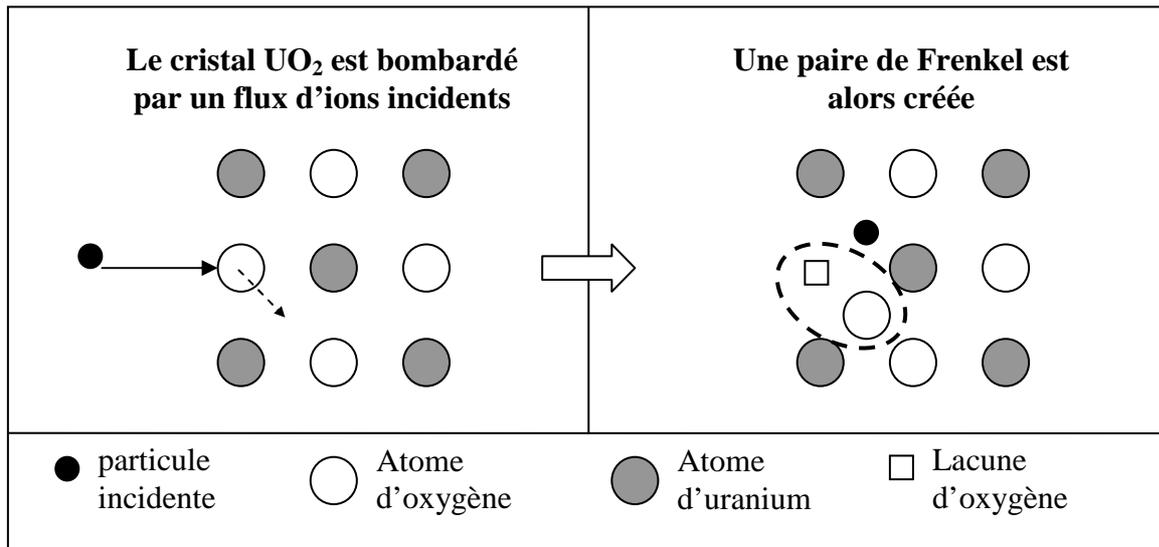


Figure 2-9 : Exemple d'illustration de la création d'une paire de Frenkel d'oxygène lors de l'irradiation

Matzke et Turos [MATZKE-91][MATZKE-92] ont étudié l'effet de la température sur la guérison des défauts créés lors de l'implantation de produits de fission dans UO₂ monocristallin. Leur étude expérimentale (par canalisation) montre que 50 % des défauts du réseau cationique (des interstitiels d'uranium I_U) sont recuits en-dessous de la température ambiante (77 et 110 K), et, que le reste des défauts du sous réseau cationique (principalement des lacunes d'uranium V_U) est guéri dans une proportion variant en fonction de la température utilisée, de la dose d'implantation et de la nature de l'ion implanté (la totalité des défauts n'étant guéris qu'à 2000 K pour une dose d'implantation de 10¹⁶ Xe/cm²).

Plus récemment, Labrim *et al.* [LABRIM-05] ont également étudié les défauts induits par l'implantation ionique (à une température proche mais inférieure à 350 K) d'³He dans UO₂ polycristallin. Leurs expériences, par spectroscopie d'annihilation de positons à 300 K, montrent la présence de défauts attribués aux lacunes d'uranium. Contrairement à l'uranium, l'oxygène est très mobile (l'énergie d'activation valant 1 eV [MATZKE-87]): il existe donc un équilibre thermodynamique entre la recombinaison et la création des défauts ponctuels d'oxygène (des interstitiels et des lacunes d'oxygène) à température ambiante.

En résumé, les défauts constitutifs de la matrice UO₂ sont principalement des défauts de Frenkel d'oxygène. Les auto-interstitiels d'oxygène (dans le site octaédrique) sont stables.

IV. Diffusion dans le dioxyde d'uranium

Afin de pouvoir prévoir le comportement des radionucléides lors d'un entreposage ou d'un stockage, il revient d'étudier la capacité qu'à un radionucléide de migrer dans UO_2 . On définit donc un coefficient de diffusion D caractéristique de l'agitation des atomes et des défauts dans le réseau cristallin pour caractériser cette capacité de migration. Nous avons vu dans le chapitre 1 que lors des 300 premières années de stockage/entreposage, l'évolution du combustible, et donc la migration des radionucléides, sont contrôlés par la température qui est autour de $100\text{ }^\circ\text{C}$ lors des premières années de stockage. Les phénomènes de diffusion étant très lents à ces basses températures, il faut donc pouvoir évaluer les coefficients de diffusion à des températures permettant d'observer en quelques heures la diffusion. On admet généralement que le coefficient de diffusion suit la loi d'Arrhenius, que l'on exprime par la relation (2.6).

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Avec :

{	D : le coefficient de diffusion (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
	D_0 : facteur pré-exponentiel aussi appelé facteur de fréquence (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
	E_a : l'énergie d'activation du mécanisme (en eV)
	k : la constante de Boltzmann (soit $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K)
	T : température de la diffusion (en K)

L'enjeu des études de diffusion n'est donc plus le coefficient de diffusion en lui-même mais l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel qui vont permettre d'évaluer le coefficient de diffusion à des températures de stockage.

Cette partie présente donc quelques résultats expérimentaux tirés de la littérature sur la diffusion de différents éléments dans UO_2 . Matzke [MATZKE-80] a défini cinq mécanismes pouvant intervenir sur la diffusion d'un élément dans UO_2 : la diffusion intrinsèque d'un atome dans la matrice UO_2 non déformée, la diffusion en présence de défauts activés thermiquement, la diffusion liée aux défauts d'irradiation, la diffusion sous forme de bulles et la diffusion dans les joints de grains. Comme il est très difficile de différencier ces différents mécanismes, on parle de coefficient de diffusion *apparent*.

On distingue d'une part l'hétérodifusion (c'est-à-dire la diffusion d'une impureté dans UO_2) et, d'autre part, l'autodifusion (c'est-à-dire la diffusion d'un atome constitutif de la matrice, soit U ou bien O dans UO_2).

IV.1 Hétérodifusion

Les éléments dont la diffusion a été étudiée sont principalement des produits de fission. Parmi ces produits de fission, on retrouve les éléments susceptibles de former des précipités d'oxydes (Cs, Mo), les gaz de fission et les éléments volatils (I, Xe, Kr, Te) ainsi que des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm et Eu).

Les études ont été réalisées en utilisant différents modes opératoires. Afin d'approcher les conditions existant dans un réacteur, la plupart des premières expériences ont été réalisées en réacteur ou après des irradiations en réacteur.

Parmi ces expériences, on peut citer celles de :

- Prussin *et al.* [**PRUSSIN-88**] qui ont déterminé des coefficients de diffusion en faisant des recuits (1450 - 1825 °C) sur des pastilles d'UO₂ préalablement irradiées et en mesurant l'émission γ provenant de la désintégration des radionucléides (¹³⁷Cs, ¹³³Xe, ¹³¹I, ¹³²Te) issus de la fission. Ces pastilles polycristallines sont, d'après l'auteur, quasi stœchiométriques.

- Akabori *et al.* [**AKABORI-91**] qui ont utilisé le protocole précédent pour des températures différentes (1200 – 1400 °C) principalement pour le césium.

- Turnbull *et al.* [**TURNBULL-82**] ont utilisé des pastilles monocristallines qui ont été placées en réacteur pendant plusieurs jours. Les analyses ont eu lieu pendant l'irradiation (« in-pile ») contrairement à la méthodologie précédente.

Les coefficients de diffusion tirés de ces études sont des coefficients de diffusion apparents qui ne différencient pas l'effet de la température de l'effet des défauts. Le tableau 2-7 présente les gammes de température utilisées pour la réalisation de ces expériences ainsi que les coefficients pré-exponentiels D₀ et les énergies d'activation obtenues.

	Gamme de température (°C)	D ₀ (cm ² .s ⁻¹)	E _a (eV)
¹³⁷ Cs [PRUSSIN-88]	1450 - 1825	0,26	4,6
¹³⁷ Cs [AKABORI-91]	1200 - 1400	1,5x10 ⁻³	4,5
¹³³ Xe [PRUSSIN-88]	1450 - 1825	*	6,9
¹³¹ I [PRUSSIN-88]	1450 - 1825	4,3	5,4
¹³¹ I [TURNBULL-82]	700 - 1550	1,2x10 ⁻⁹	2,1
¹³² Te [PRUSSIN-88]	1450 - 1825	*	5,2
⁹⁹ Mo [PRUSSIN-88]	1450 - 1825	*	15,4

Tableau 2-7 : Gammes de températures, coefficients pré-exponentiels D₀ et énergies d'activation des études de diffusion de produits de fission dans UO₂. * information non renseignée.

Le comportement et les mécanismes de diffusion de ces éléments et en particulier des éléments volatils ont été étudiés. On peut citer les principaux résultats suivants :

- Le césium possède une forte réactivité chimique et une faible solubilité dans UO₂ expliquant, d'après Kleykamp [**KLEYKAMP-85**], la formation probable d'oxydes de césium tel que Cs₂(U,Pu)O₄, Cs₂MoO₄ ou même Cs₂O même si ces oxydes n'ont jamais pu être mis en évidence dans le combustible des REPs en fonctionnement nominal. Dans UO_{2+x}, le

césium devient plus facilement soluble. Busker *et al.* [BUSKER-00], sur les bases des travaux de Grimes *et al.* [GRIMES-91], ont proposé une réaction de mise en solution comme celle décrite en (2.7) basée sur les résultats de calculs théoriques.



- Le krypton et le xénon ont été étudiés dès le début du fonctionnement des réacteurs nucléaires. Ils forment des bulles qui provoquent un gonflement du combustible. Matzke notamment [MATZKE-84], en implantant ces gaz de fission puis en recuisant thermiquement les échantillons, a pu mettre en évidence ces bulles de gaz de fission (de tailles variant de 2 nm à 6 nm). Un mécanisme de formation de ces bulles a été proposé par Evans [EVANS-96] : de petites bulles se réunissent et grandissent par captures de lacunes ; ces bulles étant préférentiellement formées près de sources de lacunes comme les joints de grains ou la surface. La diffusion thermique du xénon, à l'état atomique, se fait via les défauts de Schottky dans le réseau cristallin de UO_2

- L'iode est le plus volatil des produits de fission et Kleykamp [KLEYKAMP-85] attribue sa forte mobilité à son état chimique. Malgré la stabilité thermodynamique du composé CsI (iodure de césium), les analyses montrent que l'iode migre plus vite que le césium.

En ce qui concerne l'Y et les terres rares (TR) et notamment La, Ce, Pr Nd, Pm, Sm et Eu, ils sont assez solubles dans UO_2 et forment facilement des oxydes du type $(\text{TR})\text{O}_2$ et $(\text{TR})_2\text{O}_3$. Ces éléments ne migrent pas dans UO_2 aux températures de fonctionnement des REPs

IV.2 Autodiffusion

La diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 a été intensivement étudiée. En particulier, Matzke *et al.* [MATZKE-87] d'une part et Sabioni *et al.* [SABIONI-98][SABIONI-00] d'autre part ont étudié l'auto-diffusion de ces deux éléments. Nous avons indiqué dans le tableau 2-8 leurs résultats.

	Type d' UO_2	Gamme de température (°C)	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
^{18}O [MATZKE-87]	Monocristallin	*	0,26	2,6
^{18}O [SABIONI-00]	Monocristallin	1500 - 1700	3×10^{-10}	0,5
^{18}O [SABIONI-00]	Polycristallin	1500 - 1700	3×10^{-10}	0,5
^{235}U [MATZKE-87]	Monocristallin	*	0,65	5,6
^{235}U [SABIONI-98]	Monocristallin	1500 - 1700	$8,57 \times 10^{-7}$	4,4
^{235}U [SABIONI-00]	polycristallin	1500 - 1700	$7,3 \times 10^{-7}$	4,4

Tableau 2-8 : Energie d'activation et coefficient pré-exponentiel issus de la diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 . * information non renseignée

- Pour l'oxygène, dans UO_2 stœchiométrique, l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène peut être séparée en 2 termes : un terme correspondant à l'énergie d'activation des défauts majoritaires (soit les paires de Frenkel) et un terme pour les défauts mobiles (les lacunes d'oxygène).

Dans UO_{2+x} sur-stœchiométrique, les défauts majoritaires sont des interstitiels d'oxygène, leur énergie d'activation contrôle la diffusion. De ce fait, l'oxygène diffuse beaucoup plus vite car

les défauts de Frenkel sont plus importants. Par exemple, le rapport $\frac{D_{\text{UO}_{2,01}}(\text{O})}{D_{\text{UO}_2}(\text{O})}$ est égal à

environ 30 à 1300 °C mais est égal à environ 5000 à 800 °C [HARDING-90]. Il est à noter que les joints de grains n'ont aucune influence sur la diffusion de l'oxygène dans UO_2 [MARIN-69].

- En ce qui concerne l'uranium, l'énergie d'activation est assez élevée (5,6 eV d'après Matzke et 4,4 eV d'après Sabioni). Selon Sabioni, il est possible que les joints de grains constituent des courts circuits pour la diffusion de l'uranium.

En résumé, les produits de fission, tels que l'iode et le césium sont parmi les éléments qui diffusent le plus rapidement avec des énergies d'activation voisines de 4,5 eV. Cependant la diffusion est fortement influencée par la stœchiométrie de la matrice (par exemple, l'oxygène diffuse 5000 fois plus vite dans $\text{UO}_{2,01}$ que dans UO_2 à 1300°C) et par la quantité de défauts présents.

Chapitre 3 :

Protocole et dispositifs expérimentaux

Nous rappelons que nous voulons différencier et étudier expérimentalement les deux paramètres qui contrôlent la diffusion du chlore dans UO_2 :

- *l'effet de la température (dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4),*
- *l'effet de l'irradiation (dont les résultats sont présentés dans le chapitre 5).*

Dans ce chapitre, nous exposons le protocole et les dispositifs expérimentaux mis en place pour étudier ces deux paramètres. Après avoir illustré, dans la première partie, de manière globale le protocole expérimental, nous présentons chaque étape ainsi que les dispositifs expérimentaux de ce protocole.

I. Protocole expérimental

Les différentes étapes du protocole expérimental sont illustrés sur la figure 3-1.

La première étape de ce protocole concerne la préparation des échantillons : le polissage de la surface, puis l'introduction de l'isotope ^{37}Cl du chlore par implantation ionique. Cet isotope a été choisi afin de simuler le comportement du ^{36}Cl qui est déplacé de son site lors de l'irradiation en réacteur (*cf. chap.1, p. 22*).

Après l'implantation de ^{37}Cl , les échantillons d' UO_2 subissent un traitement destiné à étudier soit :

- la diffusion thermique (effet de la température) par des recuits dans la gamme de température [900 °C; 1300 °C] ,
- la diffusion sous irradiation, par l'utilisation d'un faisceau d'ions lourds ^{127}I d'une énergie comparable à celle des produits de fission en réacteur.

Les échantillons recuits ou irradiés sont analysés de la même manière. Après avoir testé des réactions PIGE (Proton Induced Gamma Emission) dont les résultats se sont révélés inexploitable pour notre étude, un protocole a été défini pour analyser les profils de chlore implanté puis traité (recuit ou irradié) à partir de mesures SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry).

En parallèle, des contrôles de l'état de surface de la matrice UO_2 ont été menés par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) avant et après l'étape de traitement (que les échantillons soient recuits ou irradiés).

Des expériences XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) ont également été menées en complément pour déterminer l'environnement structural du chlore :

- « constitutif » : c'est-à-dire du chlore présent dans les pastilles d' UO_2 en tant qu'impureté (*cf. chap. 1, p. 21*) ;
- implanté : c'est-à-dire le ^{37}Cl que nous introduisons dans la matrice en plus du chlore constitutif ;
- implanté puis recuit (afin de voir d'éventuels changements par rapport à l'environnement structural du chlore constitutif et l'environnement du chlore implanté).

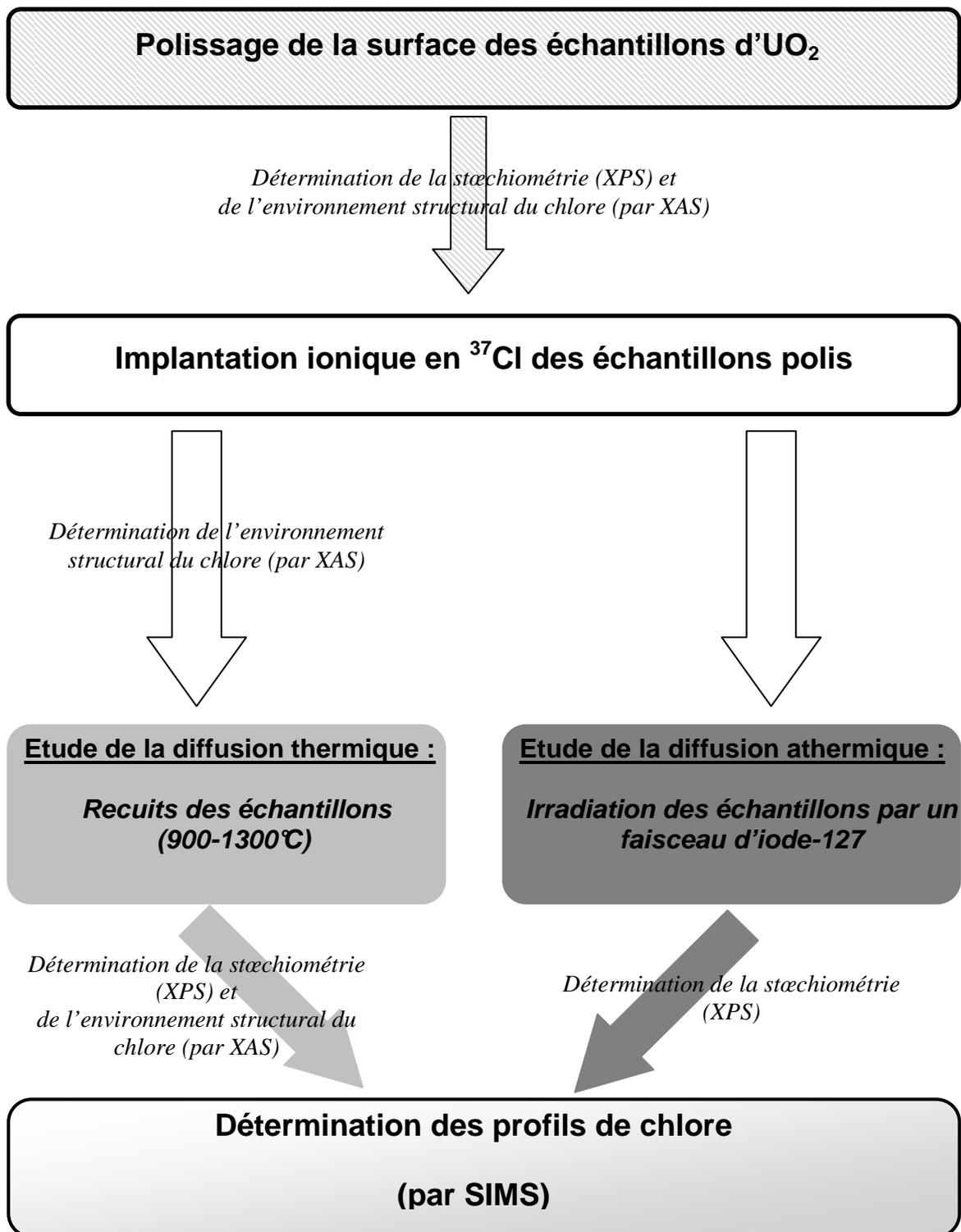


Figure 3-1 : Description schématique du protocole expérimental mis en place pour étudier la diffusion du chlore dans UO₂. Les flèches indiquent un état particulier de l'échantillon : poli (rayée), implanté (blanche), recuit (en gris clair) ou irradié (en gris foncé).

II. Préparation des échantillons

Les échantillons d'UO₂ (appauvris en ²³⁵U à 0,3 %) utilisés pour ces expériences ont été produits par AREVA NC Pierrelatte. Prévus pour la fabrication du combustible MOX, une partie de ces échantillons est utilisée pour des études expérimentales.

Les pastilles d'UO₂ frittées ont été fournies par et préparées au CEA de Cadarache. Il s'agit de cylindres, d'un diamètre de 8 mm environ et d'épaisseur standard de 1 mm, dont nous sommes servis pour les études de recuits thermiques.

Les pastilles utilisées pour les irradiations ont été amincies à des valeurs voisines de 200 µm pour des raisons liées au système de chauffage comme nous le verrons par la suite.

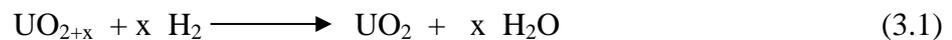
II.1 Polissage

Chaque pastille préparée au CEA de Cadarache est polie suivant un même protocole, indiqué dans le tableau 3-1.

	Type de papier	Temps de polissage sous eau (en minutes)	Vitesse de rotation (en tours.min ⁻¹)	Pression (bars)
Etape 1	SIC 800	5	150	0,7
Etape 2	SIC 1200	5	150	0,7
Etape 3	SIC 4000	10	150	0,7
Etape 4	Drap	30	150	0,7

Tableau 3-1 : Description des différentes étapes du protocole utilisé pour le polissage des échantillons d'UO₂

A l'issue du polissage, chaque échantillon présente une face polie au micromètre. Les échantillons sont alors recuits à une température de 1400°C pendant 4 heures sous une atmosphère constituée d'un mélange (Ar - 5% H₂). Ce recuit permet d'éliminer la plupart des défauts structuraux créés au cours des étapes de polissage [MATZKE-83-a]. La présence d'hydrogène permet de travailler dans des conditions réductrices et ainsi d'ajuster la stoechiométrie des pastilles. La formation de la phase U₃O₈ est donc évitée par l'action de H₂ réduisant l'UO₂ sur-stoechiométrique par une réaction du type (3.1).



A l'issue de ce traitement thermique, les grains d'UO₂ fritté ont une dimension d'environ 10 µm en moyenne.

II.2 Implantation ionique du chlore

Nous rappelons que dans le domaine d'énergie d'implantation du chlore qui nous intéresse (100 – 800 keV), l'interaction ion-matière mise en jeu concerne majoritairement des chocs nucléaires. Nous avons vu dans le chapitre 2 que ces déplacements atomiques induisent la création de défauts ponctuels qui sont essentiellement des paires de Frenkel. Nous allons voir par la suite les conditions d'implantation adoptées pour les expériences de recuits thermiques et celles d'irradiation.

II.2.1 Choix de l'isotope à implanter

Pour simuler le ^{36}Cl activé puis déplacé de son site lors du fonctionnement en réacteur (cf. chap. 1, p. 22), il faut choisir l'un des deux isotopes stables du chlore (^{35}Cl et ^{37}Cl), étant donné que l'utilisation d'isotopes radioactifs est impossible ; leur durée de vie étant soit trop longue, soit trop courte comme le montre la figure 3-2.

^{32}Cl T = 297 ms β^+ , γ	^{33}Cl T = 2,5 s β^+ , γ	^{34}Cl T = 32,2 mn β^+ , γ	^{34}Cl T = 1,58 s β^+ (sans γ)	^{36}Cl T = 3×10^5 ans β^-
^{38}Cl T = 0,8 s β^- , γ		^{39}Cl T = 55,7 mn β^- , γ	^{40}Cl T = 0,10 s β^- , γ	

Figure 3-2 : Quelques caractéristiques des principaux isotopes radioactifs du chlore : chemin de désintégration et temps de demi-vie (T). Seul l'isotope ^{36}Cl existe à l'état naturel (Le rapport du ^{36}Cl au Cl stable dans l'environnement est d'environ $700 \times 10^{-15} : 1$)

Afin de minimiser les interférences de matrice et les interférences entre le chlore constitutif et le chlore implanté lors de l'analyse par sonde ionique (SIMS), le choix de l'isotope minoritaire s'impose. Le rapport isotopique naturel $\frac{^{35}\text{Cl}}{^{37}\text{Cl}}$ étant d'environ 3, notre choix s'est porté sur ^{37}Cl .

II.2.2 Simulation des implantations ioniques

Afin de simuler les phénomènes d'interaction des ions avec la matière, qui ont lieu lors de l'implantation, l'emploi d'un code de calcul est nécessaire. Notre choix s'est porté sur le logiciel SRIM-2003 (the Stopping and Range of Ions in Matter) [ZIEGLER-85]. Le principe de SRIM consiste à simuler, par une méthode de type "Monte-Carlo", chaque événement survenant au cours de la cascade de collisions. Cette simulation permet notamment d'obtenir la distribution et la profondeur de l'espèce implantée, ainsi qu'une évaluation de la distribution des défauts, consécutifs à l'implantation. Le code SRIM nécessite l'introduction de la densité de la matrice pour fonctionner. Nous avons donc choisi, pour toutes nos simulations avec SRIM-2003, une masse volumique de $10,75 \text{ g.cm}^{-3}$, correspondant à une porosité de 2-3 % (qui est la valeur fournie pour les lots d' UO_2 venant du CEA de Cadarache). La figure 3-3 présente un exemple, simulé par SRIM-2003, d'un profil de concentration de ^{37}Cl implanté dans UO_2 (pour une énergie incidente de 250 keV), ainsi que l'évaluation des dommages induits par cette implantation. Le profil de concentration du chlore implanté montre une distribution gaussienne (en première approximation) dont l'un des paramètres principaux est le parcours projeté (avec cet exemple, $R_p = 138 \text{ nm}$). Le profil des défauts présente un maximum décalé vers la surface par rapport au profil d'implantation.

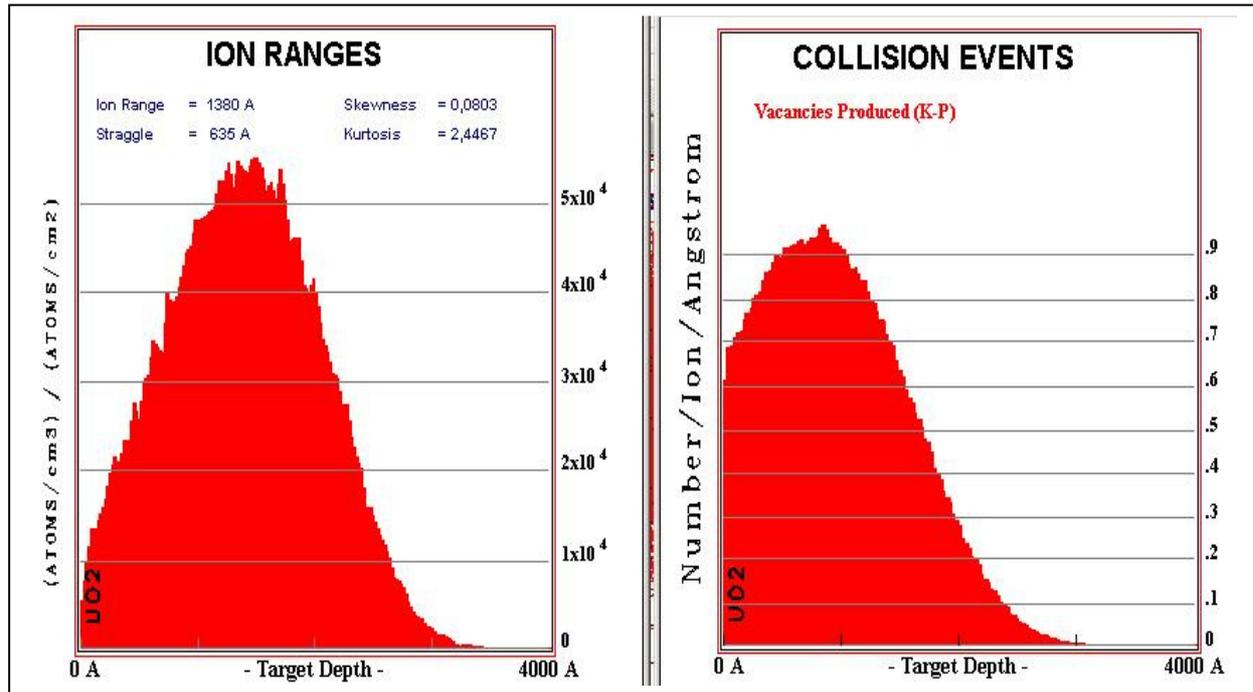


Figure 3-3 : Exemple simulé par SRIM-2003 d'un profil de ^{37}Cl implanté dans UO_2 à 250 keV (à gauche) ainsi que le profil de concentration des lacunes créées par cascades de collisions lors de la même implantation (à droite)

SRIM-03 fournit les valeurs de la concentration de l'élément implanté en (atomes implantés / Å / ions incidents). Il est à noter que cette concentration ne dépend pas de la dose d'implantation.

La concentration atomique (pour une dose d'implantation donnée) est obtenue en calculant le rapport des ions implantés sur la somme des atomes présents dans la matrice comme illustré par la relation (3.2).

$$C = \left(\frac{Y \cdot \phi}{Y \cdot \phi + \frac{x \cdot d \cdot N_A}{M \cdot 10^8}} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

avec :

- C : concentration locale de l'élément implanté (en % atomique)
- Y : concentration locale simulée par SRIM
- ϕ : dose d'implantation (en $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$)
- x : nombre d'atomes dans la matrice (3 dans le cas de UO_2)
- d : masse volumique de la matrice ($d_{\text{UO}_2} = 10,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- M : Masse molaire de la matrice ($M_{\text{UO}_2} = 270 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- N_A : Nombre d'Avogadro (soit $6,02 \times 10^{23} \text{ at} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- 10^8 : représentant la transformation cm en angströms

La distribution des défauts (principalement des défauts de Frenkel) $N(E)$ associée à l'implantation est calculée par SRIM-03 d'après le modèle de Kinchin-Pease [KINCHIN-55]. La relation utilisée est celle de la relation (3.3).

$$N(E) = \frac{E_n}{2.E_d} \quad (3.3)$$

Avec : E_n l'énergie totale perdue par les chocs nucléaires,

E_d l'énergie de seuil de déplacement des atomes du matériau (40 eV pour l'uranium et 20 eV pour l'oxygène [MATZKE-01]).

Il est reconnu que ce modèle de Kinchin-Pease n'est qu'une approximation très locale de l'endommagement (ne tenant notamment pas compte des recombinaisons des défauts) et entraîne une erreur sur $N(E)$ allant jusqu'à un facteur 2.

Le modèle NRT (pour Norgett-Robinson-Torrens) [ETHERINGTON-75] est généralement accepté comme le standard international pour quantifier le nombre de déplacements atomiques par atome (dpa) dans des matériaux irradiés (et par extension, pour l'implantation ionique puisque, dans les deux cas, un matériau est bombardé par un faisceau d'ions créant une distribution de défauts).

Pour avoir le nombre de défauts créés (pour une dose d'implantation donnée) à partir des données SRIM, une relation similaire à (3.2) est utilisée. Il s'agit de la relation (3.4) qui indique le rapport du nombre de défauts créés par rapport au nombre d'atomes total.

$$N = \left(\frac{Y \cdot \phi}{\frac{x \cdot d \cdot N_A}{M \cdot 10^8}} \right) \quad (3.4)$$

avec : $\left\{ \begin{array}{l} N : \text{ Nombre de lacunes créées par atome (dpa)} \\ Y' : \text{ concentration locale donnée par SRIM (lacune / \AA / ion incident)} \end{array} \right.$

II.2.3 Conditions expérimentales

Les implantations ioniques de chlore ont été effectuées à l'aide de l'implanteur-séparateur d'isotopes 400 kV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL).

Comme nous le verrons dans le chapitre 4, les paramètres d'implantation (énergie, dose) ont été choisis de manière à pouvoir comparer nos résultats à des études bibliographiques effectuées sur la diffusion de produits de fission et notamment l'iode dans UO_2 . Nous avons donc choisi :

- une gamme de doses d'implantation allant de 2×10^{12} at.cm⁻² à 5×10^{15} at.cm⁻² afin de vérifier l'influence de la dose implantée sur la diffusion du chlore,
- quatre énergies différentes : 270, 360, 400 et 800 keV correspondant respectivement à une profondeur d'implantation (R_p) d'environ 150, 200, 225 et 450 nm.

La gamme d'énergie a été choisie pour vérifier l'influence de la profondeur d'implantation et donc de la proximité de la surface.

Les différentes conditions d'implantation utilisées lors de nos expériences ont été au préalable simulées par SRIM.

Le tableau 3-2 compile, pour chaque énergie d'implantation utilisée, la profondeur moyenne (R_p), la dispersion (σ) de la distribution des ions chlore ainsi que la profondeur moyenne (R_D) de la distribution des défauts créés.

Energie d'implantation (keV)	270	360	400	800
Ions implantés	$^{37}\text{Cl}^+$	$^{37}\text{Cl}^+$	$^{37}\text{Cl}^+$	$^{37}\text{Cl}^{++}$
Rp (nm)	149	197	223	435
σ (nm)	68	88	98	165
R_D (nm)	~ 100	~ 110	~ 150	~ 300

Tableau 3-2 : Parcours projeté (R_p), dispersion (σ) des ions chlore et profondeur moyenne (R_D) du profil de défauts. Les calculs ont été simulés par SRIM-2003 pour différentes énergies d'implantation dans UO_2 (densité : $10,75 \text{ g.cm}^{-3}$)

Le tableau 3-3 donne la concentration de ^{37}Cl , C (en ppm atomique), à la profondeur R_p ainsi que le nombre de N dpa à la profondeur R_D pour chaque couple dose et énergie d'implantation utilisée lors de nos expériences.

		Energie d'implantation (keV)			
		270	360	400	800
Doses d'implantation (ions/cm²)	2×10^{12}	C(Rp) ~ 1 N(R _D) ~ 4×10^{-3}	*	*	*
	10^{13}	C(Rp) ~ 7 N(R _D) ~ 2×10^{-2}	C(Rp) ~ 5 N(R _D) ~ 2×10^{-2}	*	*
	2×10^{13}	*	*	*	C(Rp) ~ 8 N(R _D) ~ 3×10^{-2}
	10^{14}	*	C(Rp) ~ 50 N(R _D) ~ 2×10^{-1}	*	*
	10^{15}	*	*	C(Rp) ~ 500 N(R _D) ~ 2	*
	5×10^{15}	C(Rp) ~ 3500 N(R _D) ~ 10	*	*	*
	10^{16}	*	*	*	C(Rp) ~ 4000 N(R _D) ~ 15

Tableau 3-3 : Concentration (en ppm atomique) de ^{37}Cl à la profondeur R_p ainsi que le nombre de dpa associé à la profondeur R_D pour les différentes conditions d'implantation (énergie et doses). Les calculs ont été simulés par SRIM-2003 dans UO_2 (densité : $10,75 \text{ g.cm}^{-3}$). * indique des conditions non utilisées pour nos expériences

II.2.4 Effet du « sputtering »

Le bombardement des échantillons d' UO_2 par des ions énergétiques provoque l'éjection des atomes constitutifs situés en surface et constitue donc une abrasion de l'échantillon. Nous avons voulu vérifier qu'aux doses d'implantation utilisées, cet effet restait négligeable.

Nous avons donc simulé par SRIM-03 l'implantation ionique de ^{37}Cl dans UO_2 pour une énergie incidente de 360 keV. Le résultat est présenté sur la figure 3-4.

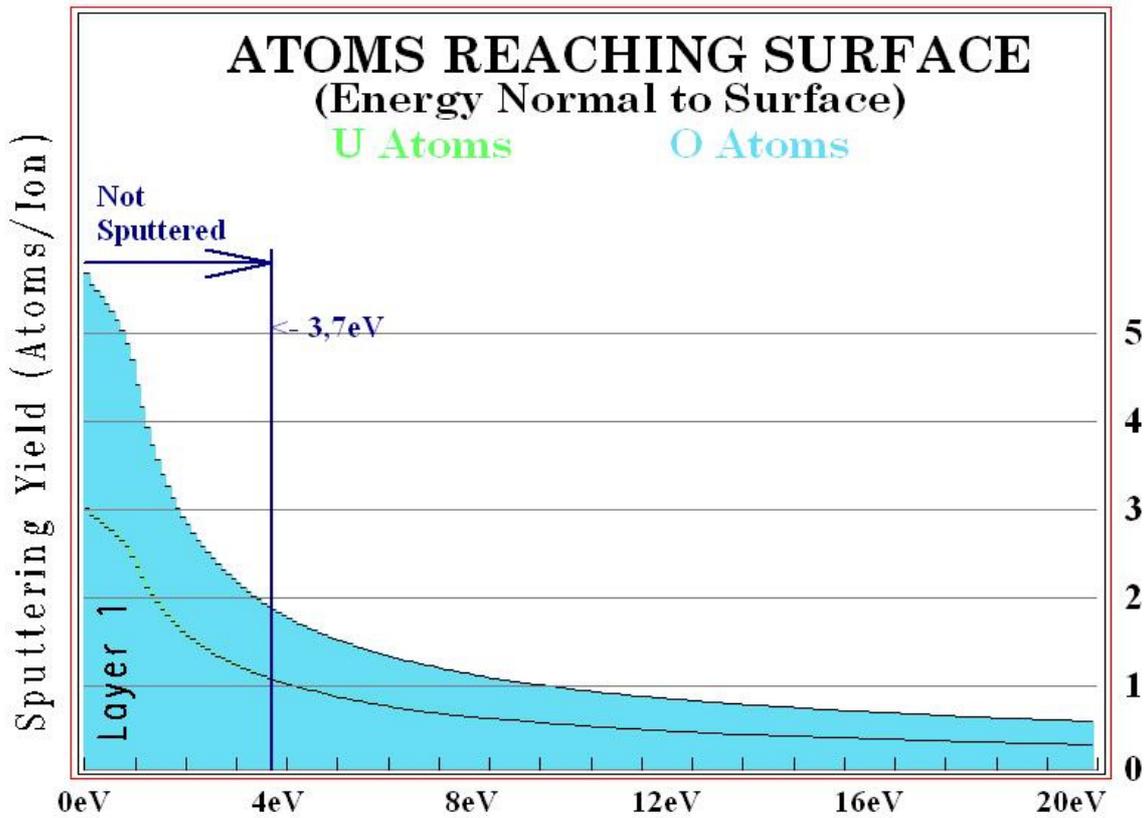


Figure 3-4 : « Sputtering » de la surface d' UO_2 provoqué par le bombardement ionique de ^{37}Cl (énergie incidente de 360 keV). L'énergie de liaison en surface (énergie minimale pour déplacer un atome de surface hors de son site) est de 3,7 eV.

Les résultats montrent qu'il y a 0,8 atomes d'uranium et 2,9 atomes d'oxygène par ion incident qui sont éjectés soit un total de 3,7 atomes par ion incident. Nous pouvons calculer qu'il y a $\frac{3 \cdot \rho \cdot N_A}{M}$ atomes d'uranium et d'oxygène par unité de volume, soit $7,2 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$.

Le tableau 3-4 indique la profondeur abrasée en fonction de la dose d'implantation (la surface est prise égale à $0,5 \text{ cm}^2$).

Dose d'implantation (at.cm^{-2})	2×10^{12}	10^{13}	10^{14}	5×10^{15}	10^{16}
Profondeur abrasée (Å)	0,01	0,05	0,5	25	50

Tableau 3-4 : Profondeur abrasée en fonction de la dose d'implantation

Nous pouvons donc en conclure que le « sputtering » est négligeable pour les doses d'implantation avec lesquelles nous travaillons.

III. Traitement des échantillons implantés

Cette partie présente les dispositifs et conditions expérimentaux utilisés pour évaluer les effets de la température (simulés par les recuits thermiques) et pour évaluer les dégâts produits par les produits de fission (simulés par l'irradiation d'un faisceau d' ^{127}I).

III.1 Recuits thermiques des échantillons

Les recuits des échantillons d' UO_2 implantés en ^{37}Cl ont été effectués dans un four tubulaire à résistance, sous atmosphère contrôlée, afin de préserver au mieux la stœchiométrie initiale dans la gamme de température utilisée, soit entre 900 et 1300 °C. Le dispositif de recuit est présenté sur la figure 3-5.

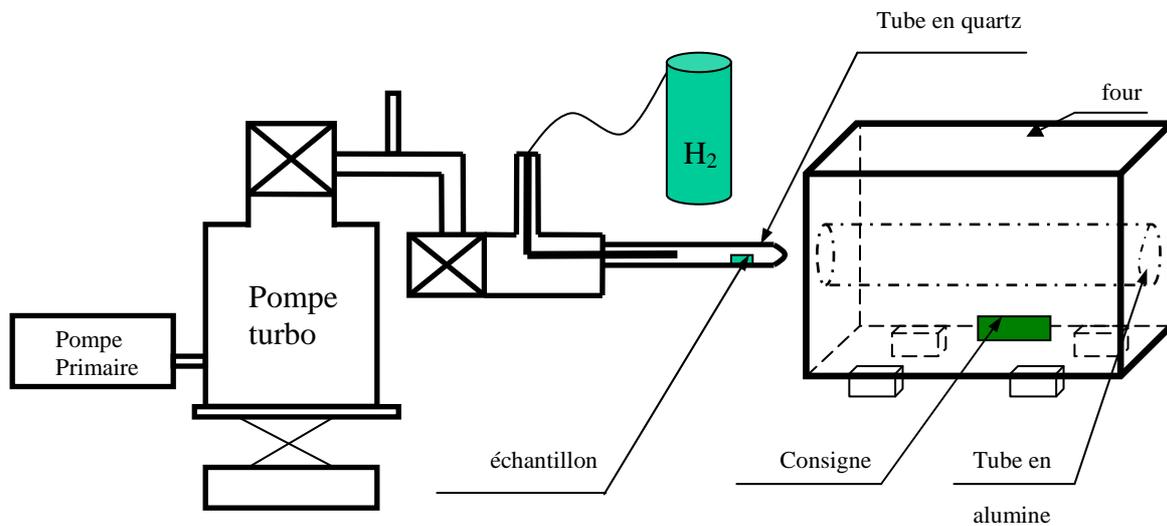


Figure 3-5 : Dispositif de recuit utilisé à l'IPNL

Le système présenté est composé principalement des éléments suivants :

- un **four tubulaire** construit par Pekly (série ETF 30-50/15-S).

Quatre barreaux en SiC assurent un chauffage homogène dans le tube en alumine pour des températures pouvant aller jusqu'à 1500°C. Un thermocouple intégré de type S (type Platine 10% Rhodium / Platine), couvrant une plage de température allant de -50 à 1760 °C, permet une auto-régulation du four. La consigne permet de programmer une rampe de chauffage assez lente (Fig. 3-6) permettant de contrôler le dégazage de l'échantillon.

- un **tube en verre de quartz** ILMASIL[®]PN fabriqué par l'entreprise Pignat.

Ce matériau peut supporter des températures supérieures à 1000 °C et présente l'avantage d'être moins coûteux qu'un matériau tel que le molybdène.

Le quartz subit une dévitrification au cours du temps (le quartz cristallise et devient poreux modifiant ainsi la résistance du matériau). En dessous de 1025°C, ce phénomène est faible ; mais au-dessus, il est accentué et fragilise le tube, limitant ainsi le temps et le nombre d'expériences. Afin de ne pas trop accentuer le phénomène et ne pas atteindre sa température de dévitrification (rapide à partir de 1425 °C), nous avons donc limité la température de travail à 1300 °C.

- un système de vide

Il est constitué par un couplage pompe primaire-pompe turbo, qui permet d'atteindre une pression mesurée inférieure à 2×10^{-7} mbar. Un tuyau en inox, placé dans le tube en quartz et relié à une vanne micro-fuite, elle-même reliée à une bouteille d'hydrogène, permet l'introduction d'hydrogène. Ce flux continu de gaz entretient un balayage d'hydrogène en dégradant le vide à des pressions 2×10^{-6} mbar.

La température de consigne du four est également contrôlée sur le tube en quartz par l'intermédiaire d'un thermocouple de type K. Lors des différents tests dans la gamme 800 – 1300 °C, une différence maximale de 10 °C a été trouvée entre la valeur de la consigne et la valeur de du thermocouple de type K.

Afin de limiter le phénomène de dégazage de la matrice UO₂ et ainsi préserver au maximum la stœchiométrie de surface, la rampe de montée en température présentée sur la figure 3-6 a été utilisée.

Les échantillons sont placés dans le four à température ambiante, puis une première rampe de 20°C / min est appliquée pour atteindre la température de 600 °C, température choisie d'après les tests préliminaires qui n'ont montré aucune influence de cette température sur la diffusion du chlore implanté.

Au bout d'une heure, la seconde rampe est réalisée à une vitesse plus grande (30 °C / min) afin d'arriver rapidement à la température finale désirée (Tf) en évitant toute variation de pression.

Pour être sûr que le temps de montée en température interfère le moins possible avec le palier final, le temps de recuit des échantillons est au minimum d'une heure.

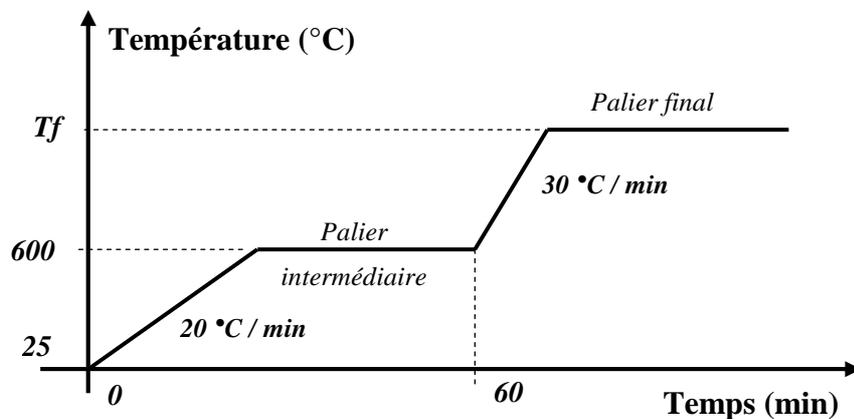


Figure 3-6 : Rampe de température utilisée lors des recuits thermiques

III.2 Irradiation des échantillons par faisceau d'¹²⁷I

Cette partie présente le principe, la voie de faisceau ainsi que le protocole utilisé pour ces irradiations. Nous avons voulu comparer le comportement du chlore sous irradiation en comparaison avec les observations de Matzke [MATZKE-83-b] sur la diffusion sous irradiation de l'uranium dans UO₂. Il a ainsi pu constater qu'en dessous de 1000 °C, le coefficient de diffusion ne dépendait que du flux d'irradiation.

III.2.1 Principe des irradiations

Le but de ces expériences de diffusion assistée par irradiation est la détermination de coefficients de diffusion.

Nous avons ainsi conçu et réalisé à l'IPNL une cellule d'irradiation et un porte-échantillons spécifiques permettant de travailler à pression contrôlée et permettant de chauffer la cible à une température maximale de 600 °C. Travailler avec une cible irradiée et chauffée simultanément permet ainsi de vérifier si la diffusion du chlore sous irradiation est athermique (ne dépendant pas de la température).

Les irradiations ont été effectuées auprès du TANDEM d'Orsay sur la voie 420 avec un faisceau d' ^{127}I (ce qui correspond aux ions les plus lourds disponibles sur le TANDEM) pour une énergie de 63,5 MeV à température ambiante et à 250 °C. L'énergie des ions ^{127}I a été choisie de façon à être comparable avec l'énergie des produits de fission dans le réacteur nucléaire (le P.F. ^{127}I possède une énergie cinétique d'environ 74 MeV : cf. chap. 1, p. 20 pour le calcul)

III.2.2 Description de la voie 420 du TANDEM d'Orsay

Le tandem est une machine électrostatique, dont la tension maximale délivrée est de 15 MV, pouvant accélérer une palette d'ions allant des protons jusqu'aux agrégats massiques.

Le principe du TANDEM est schématisé sur la figure 3-7. La source HICONEX 384 permet de créer un faisceau d'ions lourds pouvant être pulsé (pour notre expérience, nous avons utilisé un faisceau d'ions ^{127}I non pulsé) et qui est injecté à l'une des extrémités du tank. Les ions sont alors soumis à un champ accélérateur jusqu'au centre du tank. A ce stade, les ions négatifs sont "strippés" (épluchés) d'une partie de leurs électrons au passage d'une mince couche de gaz (généralement de l'azote). Les ions deviennent alors positifs et sont repoussés dans la deuxième partie de leur trajet. Le phénomène de stripping ayant un caractère statistique, nous obtenons une distribution de charges qui, dans notre cas (pour une énergie de 63,5 MeV), est centrée sur l'état de charge +9.

Le faisceau sortant du tank et arrivant sur la voie 420 est donc un faisceau d' $^{127}\text{I}^{9+}$ d'une énergie de 63,5 MeV.

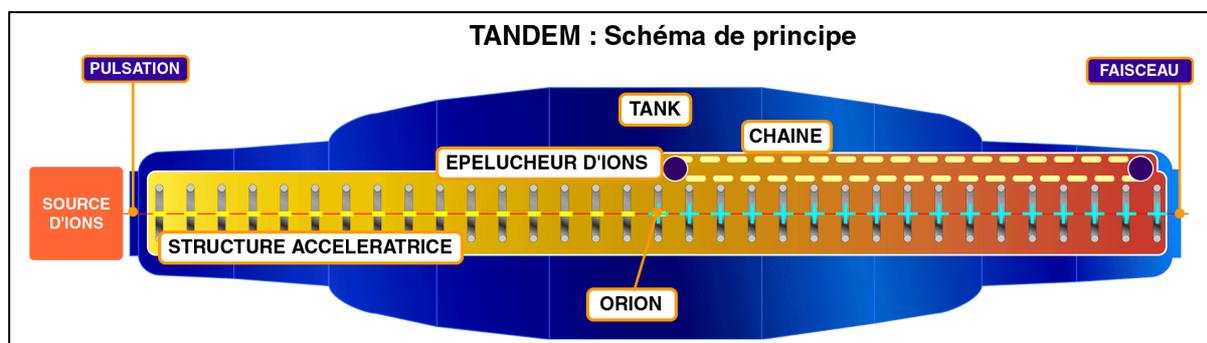


Figure 3-7 : Schéma de principe du TANDEM

La voie 420 est équipée à intervalles réguliers de cages de Faraday permettant de contrôler l'intensité du faisceau incident. L'extrémité de la voie de faisceau, illustrée sur les figures 3-8 et 3-9, est équipée d'un quartz rétractable placé juste avant la cellule qui permet, lorsqu'il est

positionner devant le faisceau, de pouvoir centrer et focaliser le faisceau. Après le quartz et avant la cellule, nous avons mis en place une feuille d'aluminium d'une épaisseur de $1,5 \mu\text{m}$ sur le trajet du faisceau, permettant ainsi d'une part la transition entre le vide de la voie ($P \sim 10^{-7}$ mbars) et le vide de notre cellule ($P \sim 10^{-6}$ mbars) et, d'autre part, en cas de pulvérisation d'uranium, de préserver la voie de l'introduction d'uranium. Le passage du faisceau à travers la feuille d'aluminium induit un nouveau stripping évalué à environ 2,5 conduisant à un faisceau d'ions $^{127}\text{I}^{21+}$. De plus, le pouvoir d'arrêt des ions ^{127}I dans l'aluminium, simulé par SRIM, est d'environ $10 \text{ MeV}/\mu\text{m}$. Nous en concluons donc que le faisceau irradiant notre cible d' UO_2 est un faisceau d'ions $^{127}\text{I}^{21+}$ d'énergie 48 MeV (environ).

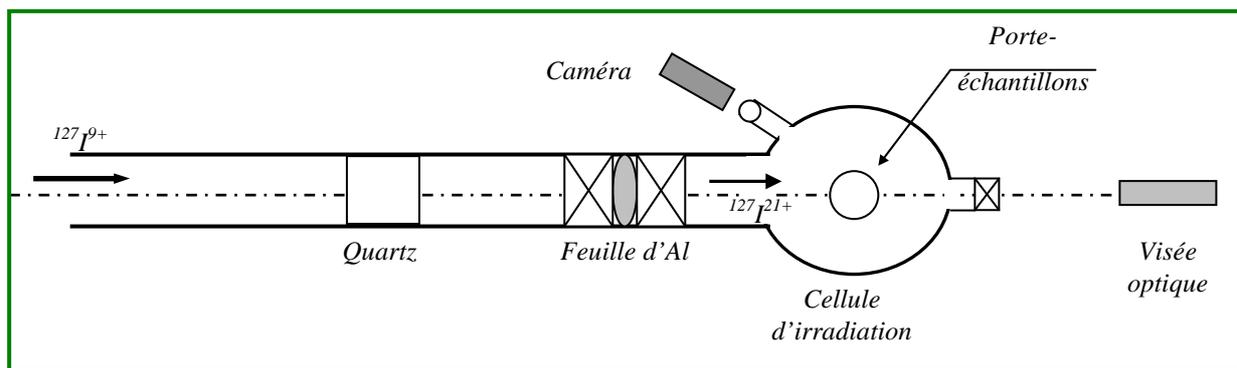


Figure 3-8 : Schéma de l'extrémité de la voie 420 (vue de dessus)

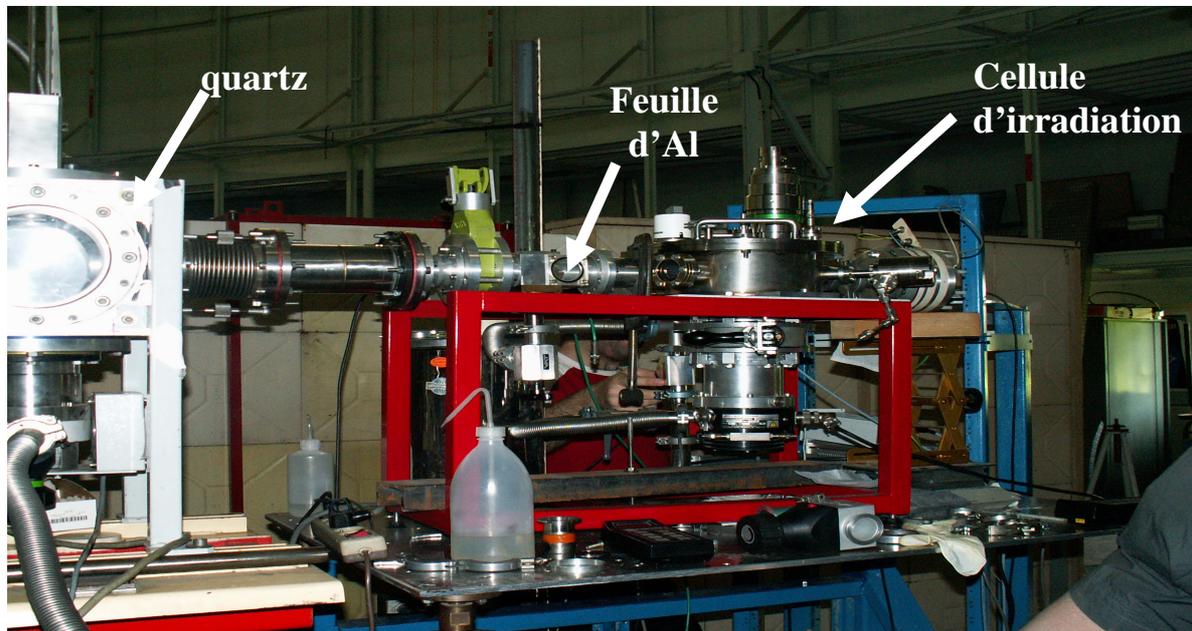


Figure 3-9 : Photo de l'extrémité de la voie 420

III.2.3 Description de la cellule et du porte-cibles

La conception de la cellule et du porte-cibles a été inspirée de la cellule et de porte-cibles que Bérerd *et al.* ont utilisé pour une expérience similaire concernant l'étude de diffusion sous irradiation de l'uranium dans la zircon [BERERD-06].

La cellule d'irradiation (figure 3-10) a été conçue pour fonctionner à pression contrôlée. Le vide secondaire dans la cellule est obtenu par l'intermédiaire d'une pompe turbomoléculaire placée en dessous de la cellule. Ce vide est contrôlé grâce à une micro fuite permettant d'introduire de l'hydrogène et de contrôler la dégradation du vide. Lorsque les échantillons ne sont pas chauffés, le vide dans la cellule est d'environ 10^{-6} mbar que nous dégradons à 2×10^{-6} mbar par l'introduction d'hydrogène lors du chauffage des échantillons.

Le chauffage des échantillons est assuré par effet Joule provoqué par le parcours d'un courant électrique suffisamment fort (de l'ordre de quelques ampères) dans une résistance en Tantale. Le courant électrique est délivré par une alimentation permettant de faire varier l'intensité entre 1 et 30 A. Les températures mesurées sur la face arrière de l'échantillon (qui ne voit donc pas le faisceau) peuvent atteindre $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une intensité de 30 A.

Une mesure de courant et une mesure de température placés sur le porte-cibles ont été ajoutées grâce à des piquages traversant le couvercle amovible.

Enfin, une grille, repousseuse d'électrons, munie d'un trou circulaire d'environ 1 cm de diamètre a été fixée sur le couvercle amovible en avant du porte-cibles. D'une part, cette grille (alimentée par une tension de -300 V) permet de s'affranchir, lors de la mesure de courant, des électrons secondaires ayant été éjectés de la surface de la cible par le faisceau incident et perturbant ainsi la mesure. D'autre part, le trou de la grille fait office de diaphragme et permet de collimater le faisceau.

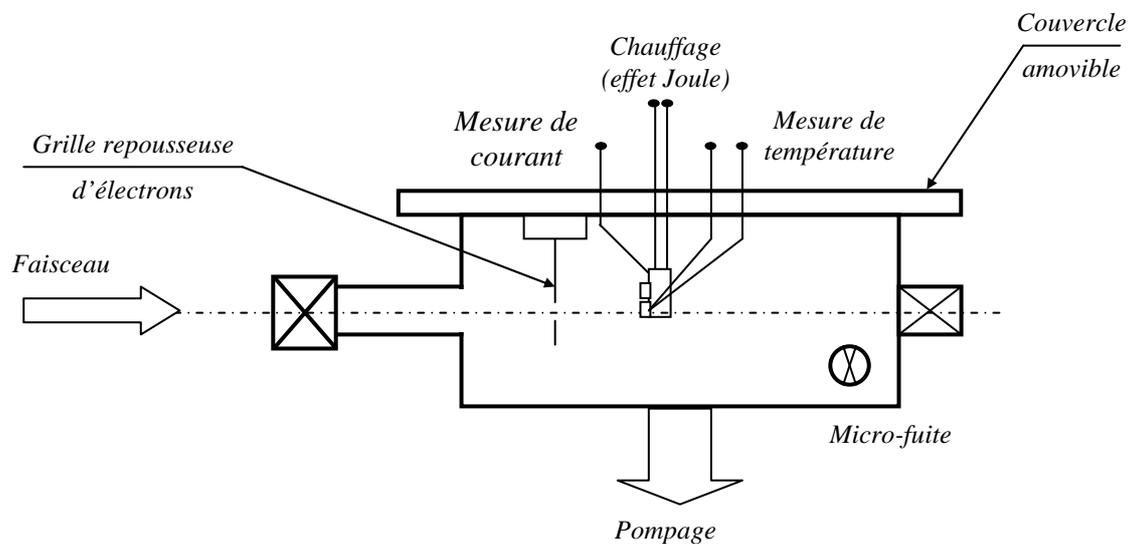


Figure 3-10 : Schéma de la cellule d'irradiation (vue de côté)

Le porte-cibles (figure 3-11) placé dans la cellule est conçu pour pouvoir accueillir deux cibles. Il est constitué de deux guides de cuivre sur lesquels est posé un support (ou « lit ») en inox. Une résistance de tantale est placée entre une plaque de Macor et une plaque d'alumine (les deux matériaux étant de très mauvais conducteurs électriques), le tout étant imbriqué dans le « lit » d'inox. Les extrémités de la résistance de Tantale sont alors repliées pour pouvoir être fixées sur les guides de cuivre assurant ainsi un bon contact électrique lors du passage du courant dans les guides. Une plaque en argent (matériau choisi pour son excellente conduction

thermique et pour sa résistance à l'oxydation) est placée sur la plaque en alumine et accueille les deux cibles. Enfin, les cibles sont maintenues en place par un cache en inox sous lequel est fixé, à 1 mm de la face non exposée au faisceau de la cible d' UO_2 , un thermocouple de type K.

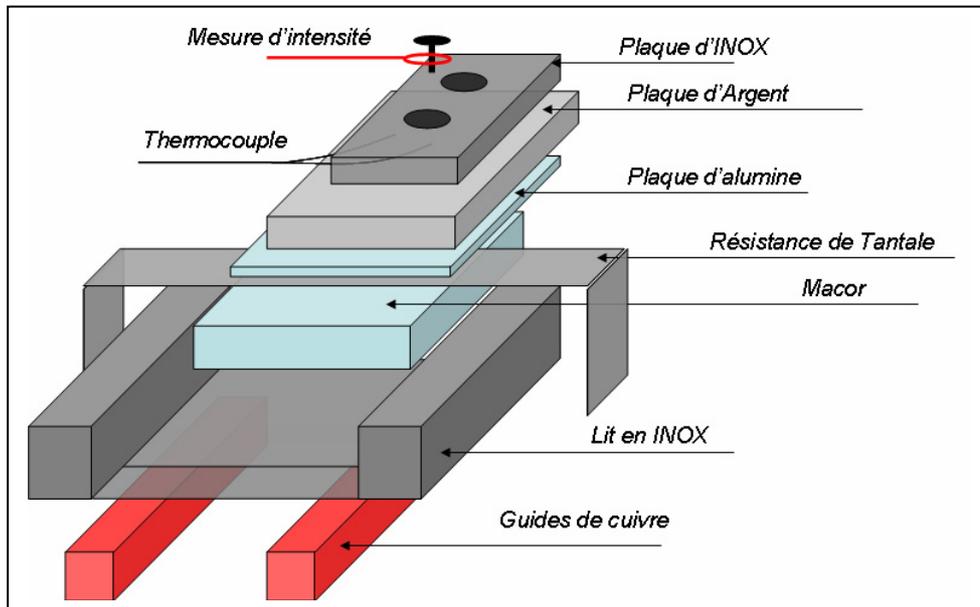


Figure 3-11 : Schéma simplifié du porte-échantillons

Les deux cibles mises en place sont :

- un échantillon d' UO_2 destiné à l'irradiation. Afin de minimiser les risques de gradient thermique sur l'échantillon (puisque le chauffage se fait par effet Joule par la face non implantée), nous avons choisi d'irradier des échantillons d' UO_2 amincis (200 μm).
- une cible d'alumine dopée au chrome destinée à visualiser le faisceau (ce matériau a la propriété de luminescer sous faisceau). Cette cible permet de re-focaliser le faisceau (après le passage de la feuille d'aluminium) à la taille de la pastille, soit 8 mm de diamètre.

Le porte-cibles pouvant subir une translation verticale, il est possible de passer d'une cible à l'autre sans casser le vide de la cellule.

III.2.4 Conditions expérimentales d'irradiation

Afin de vérifier la dépendance du coefficient de diffusion avec le flux, nous avons irradié nos échantillons d' UO_2 avec deux flux : $1,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Un intégrateur permet, par l'intermédiaire de la mesure de courant, de déterminer le nombre précis d'événements arrivant sur la cible. En faisant varier uniquement l'intensité du courant entre chaque irradiation, nous avons pu fixer la fluence d'irradiation à une valeur de $4,5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$.

Pour chaque flux, nous avons utilisé deux températures : 30 °C et 250 °C afin d'obtenir au total quatre coefficients de diffusion.

IV. Analyse des profils de chlore

Des deux techniques d'analyse du chlore présentées dans cette partie, seule la technique SIMS a été utilisée pour nos expériences. Nous présentons néanmoins succinctement les réactions PIGE envisagées initialement malgré qu'elles soient restées inutilisables.

IV.1 Présentation des réactions PIGE (Proton Induced Gamma Emission) retenues pour l'analyse du chlore

Le principe des réactions PIGE n'est pas présenté dans ce manuscrit [TESMER-95]. Les deux réactions qui ont été retenues pour analyser la concentration de chlore en fonction de la profondeur sont : $^{35}\text{Cl}(p,p'\gamma)^{35}\text{Cl}$ et $^{37}\text{Cl}(p,\gamma)^{38}\text{Ar}$.

Pour chaque réaction, une recherche bibliographique nous a permis :

- 1/ d'identifier la meilleure résonance (se traduisant par une résonance intense et dont la largeur en énergie soit la plus fine possible) pour chaque réaction ;
- 2/ d'identifier le (ou les) gamma(s) le(s) plus intense(s).

Le tableau 3-5 résume les informations des résonances les plus appropriées à chaque réaction.

	$^{35}\text{Cl}(p,p'\gamma)^{35}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}(p,\gamma)^{38}\text{Ar}$
Références	[ERNE-65]	[ERNE-66] [ALDERLIESTEN-73]
Nombre de résonances (gamme d'énergie en keV)	84 (400 - 3000)	247 (640 - 2920)
Energie incidente des protons de la résonance choisie (keV)	2349	1098
Largeur de la résonance (keV)	10	20
Energie du (des) gamma(s) choisi(s) (keV)	1219	108 et 2170

Tableau 3-5 : Informations relatives aux deux réactions PIGE utilisées

Dans un premier temps, des tests ont été effectués sur des étalons de chlore (CaCl_2 et NaCl) et à une énergie incidente légèrement supérieure à celle de la résonance choisie. Les résultats (non présentés) ont confirmé que les gammas identifiés dans la bibliographie (108, 1219 et 2170 keV) étaient les plus intenses des pics observables sur les spectres expérimentaux.

Dans un second temps, du ^{35}Cl et du ^{37}Cl ont été implantés dans différents échantillons d' UO_2 à une fluence de 5×10^{15} at.cm⁻² et à une énergie de 270 keV. Puis, des analyses PIGE ont été réalisées pour estimer l'intensité des trois gammas (108, 1219 et 2170 keV) par rapport aux gammas émis par la matrice UO_2 .

Dans le cas de la réaction $^{35}\text{Cl}(p,p'\gamma)^{35}\text{Cl}$, le gamma de 1219 keV est très peu intense.

Dans le cas de la réaction $^{37}\text{Cl}(p,\gamma)^{38}\text{Ar}$, le gamma de 108 keV est noyé dans le bruit de fond des X émis par la matrice UO_2 et ne peut pas être retenu. Le gamma de 2170 keV, comme le montre la figure 3-12, est également très peu intense.

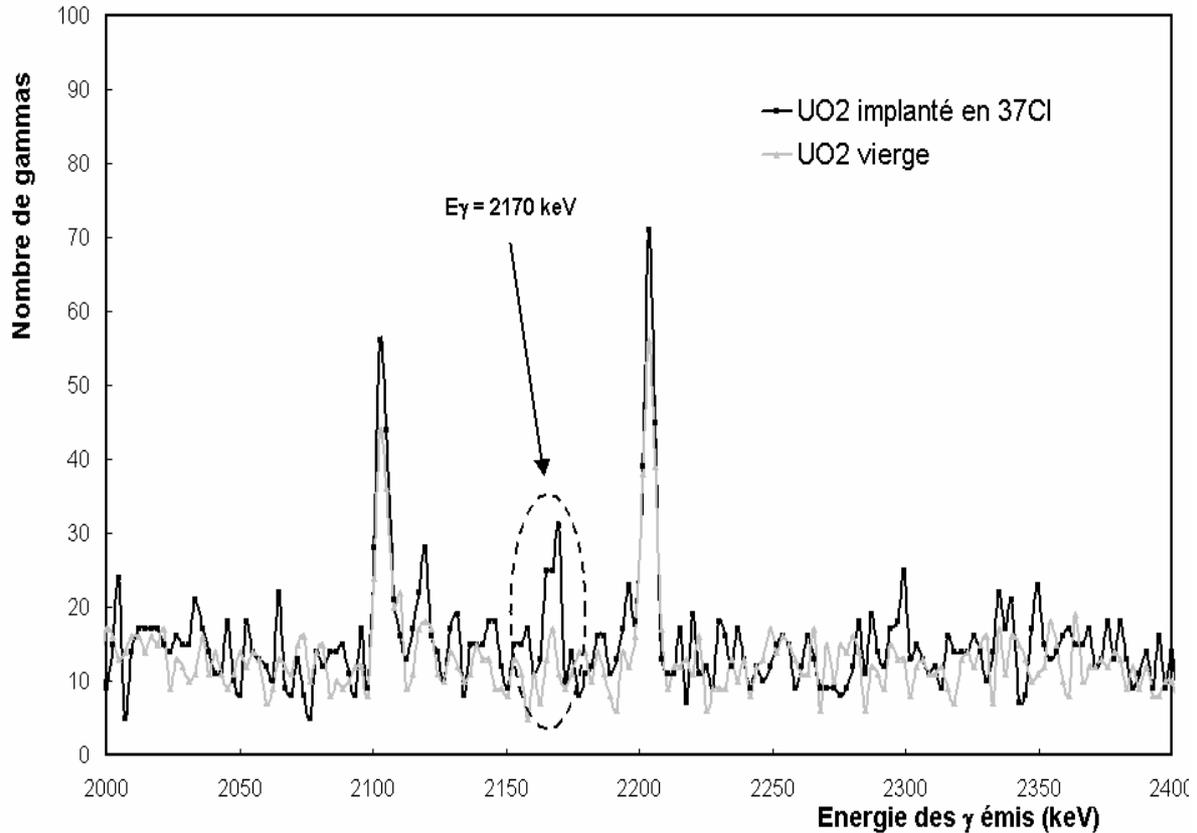


Figure 3-12 : Région 2000-2400 keV du spectre des gammas émis par la réaction $^{37}\text{Cl}(p, \gamma)^{38}\text{Ar}$ dans un échantillon d' UO_2 implanté en chlore-37 à une dose de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et pour une énergie des protons émis $E_p = 1300 \text{ keV}$.

Compte tenu des faibles doses d'implantation utilisées lors de notre étude (pour simuler le comportement d'une impureté) et de la faible intensité des gammas émis, ces réactions PIGE se sont révélées inadéquates.

Une autre technique pour suivre l'évolution des profils de chlore a donc été recherchée. La méthodologie de Hocking *et al.* [HOCKING-01], qui ont étudié la diffusion de l'iode dans UO_2 par un couplage implantation ionique / analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), a alors été retenue. Bien que cette technique soit connue depuis la fin des années 70, notamment pour des études sur les semi-conducteurs [HUBER-78][MEZEY-79][BARSONY-80], Hocking a été l'un des premiers à introduire l'analyse par SIMS en tant que technique de profilométrie [HOCKING-93] dans le domaine du nucléaire. Sabioni *et al.* [SABIONI-98] ont été les premiers à utiliser cette technique pour suivre la diffusion d'un élément (en l'occurrence l'uranium) dans UO_2 .

IV.2 Analyse des échantillons par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

La technique SIMS se caractérise par :

- une excellente sensibilité (en-dessous du ppm pour le chlore). Les limitations de la méthode proviennent essentiellement des interférences dues à la recombinaison des ions sous forme moléculaires,
- une bonne résolution en profondeur. Dans les cas favorables, la résolution en profondeur est de l'ordre de 5 nm.

Les analyses ont été effectuées sur un IMS 6f (Ion Mass Spectrometer), de marque CAMECA (Figure 3-13), à l'Ecole des Mines de Paris à Fontainebleau, en collaboration avec L. Raimbault. Le principe du SIMS et une description de l'appareillage utilisé sont présentés en annexe 2.

La technique SIMS utilisée sur un IMS 6f est idéale de par son excellente résolution en masse (afin de séparer les isotopes de chlore) et par sa grande sensibilité (inférieure à 0,1 ppm pour le chlore) permettant de sonder le chlore constitutif de l'échantillon. Grâce au mode imagerie, il est également possible d'étudier la répartition spatiale des isotopes.

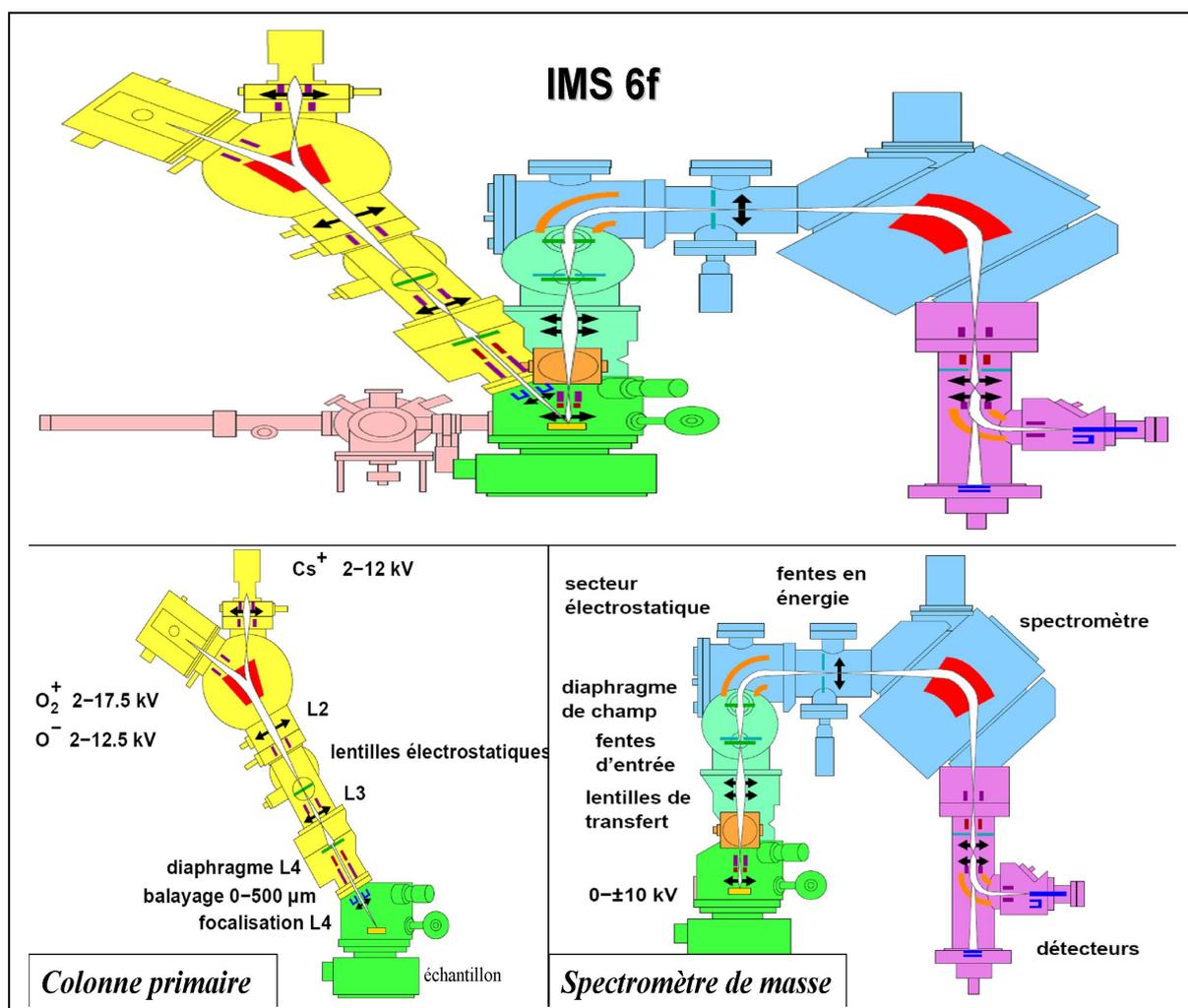


Figure 3-13 : Schéma de principe d'un IMS 6f

IV.2.1 Conditions expérimentales utilisées pour l'analyse des profils de chlore

L'analyseur magnétique possède une résolution en masse maximale $\frac{m}{\Delta m}$ de 25000. Une haute résolution de 850 est cependant suffisante pour distinguer le signal du ^{37}Cl des différentes interférences possibles représentées principalement par des impuretés adsorbées en surface. A noter que le choix d'un pouvoir de résolution en masse élevé entraîne une perte de sensibilité. Cette valeur de 850 nous permet donc de garder une excellente sensibilité indispensable pour sonder le chlore constitutif.

L'IMS 6f possède comme source d'ions primaires un duoplasmatron capable de produire des ions O^{2+} ou O^- , ainsi qu'un microfaisceau délivrant des ions Cs^+ . Ces faisceaux ont des tailles relativement faibles, de l'ordre de 300 nm pour O^{2+} et 200 nm pour Cs^+ (pour des faisceaux optimisés). Afin de maximiser le rendement secondaire des ions issus d'éléments électronégatifs (le chlore étant un halogène, il s'ionise facilement en Cl^-) lors de l'amorphisation de la surface par le bombardement des ions primaires, les sources Cs^+ et O^{2+} ont été utilisées. Il est à noter que la source césium permet d'utiliser un courant primaire plus faible, ce qui est préférable pour faire de la profilométrie.

Le tableau 3-6 récapitule les principales conditions analytiques expérimentales. Le détail des différentes conditions analytiques des profils présentés dans ce manuscrit sont détaillées dans le tableau A2-1 de l'Annexe 2.

SIMS conditions	Ions primaires	Tensions initiales d'accélération des ions primaires (keV)	Courant primaire (nA)	Ions secondaires	Potentiel sur l'échantillon (kV)
1	O_2^+	+15,14	~ 200	$\text{Cl}^- / (\text{UO})^-$	-4,5
2	O_2^+	+11,01	~ 150	$\text{Cl}^- / (\text{UO})^-$	-4,5
3	Cs^+	+10	~ 15	$\text{Cl}^- / (\text{UO})^-$	-4,5

Tableau 3-6 : Quelques caractéristiques de faisceaux primaires utilisés lors de différentes expériences

Trois pré-réglages (500x500 / 250x250 / 50x50 μm^2) permettent de balayer la surface de l'échantillon et il est possible, au besoin, de délimiter manuellement une zone dont la surface soit comprise entre 0 et 500 μm^2 . Lors de nos analyses, nous avons utilisé des zones de 150x150 μm^2 . La figure 3-14 montre la photo de deux cratères formés lors d'une telle abrasion.

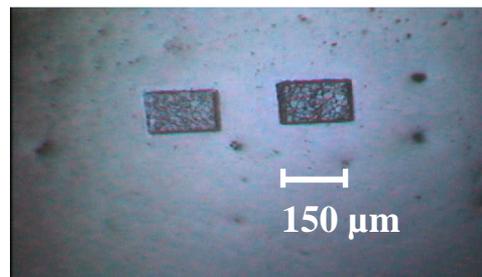


Figure 3-14 : Photo prise en mode microscope de 2 cratères réalisés par abrasion SIMS sur la surface d'un échantillon d' UO_2

Afin de s'affranchir d'artefacts issus d'éventuels « effets de bords », déjà observés lors d'analyse sur les semi-conducteurs [WILSON-89], les ions secondaires ont été collectés dans une zone circulaire de 62 μm de diamètre, centrée sur le centre du cratère.

Le spectre obtenu est de la forme $I = f(t)$ avec :

- I : l'intensité proportionnelle aux ions secondaires collectés par seconde
- t : la durée d'abrasion

Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux, il est nécessaire de trouver un protocole permettant de calibrer l'abscisse et l'ordonnée de chaque spectre dans le but d'obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur.

En ce qui concerne l'abscisse, il faut pouvoir transformer le temps d'abrasion t en profondeur e . Par la relation simple $e = v.t$ (v étant la vitesse d'abrasion), il est possible de faire cette transformation, à condition de supposer la vitesse d'abrasion constante. Cette dernière est contrôlée par l'intensité du faisceau primaire qui varie peu au cours d'une même analyse. Nous verrons dans la suite une méthode permettant de convertir la durée d'abrasion en profondeur.

Dans le cas de l'ordonnée, on doit normaliser l'ordonnée de chaque signal de $^{37}\text{Cl}^-$ par un invariant. C'est pour cela que, lors de chaque analyse, en plus du signal du chlore, nous avons suivi l'évolution de l'ion moléculaire $[^{238}\text{U}^{16}\text{O}]^-$ dont la concentration reste globalement homogène lors des recuits et qui nous servira donc de référence. Pour transformer l'ordonnée en unité de concentration, nous comparons le spectre expérimental d'un échantillon implanté au profil correspondant simulé par SRIM. Cette calibration servira pour tous les profils expérimentaux d'un même lot d'implantation.

Le protocole de conversion est résumé sur la figure 3-15.

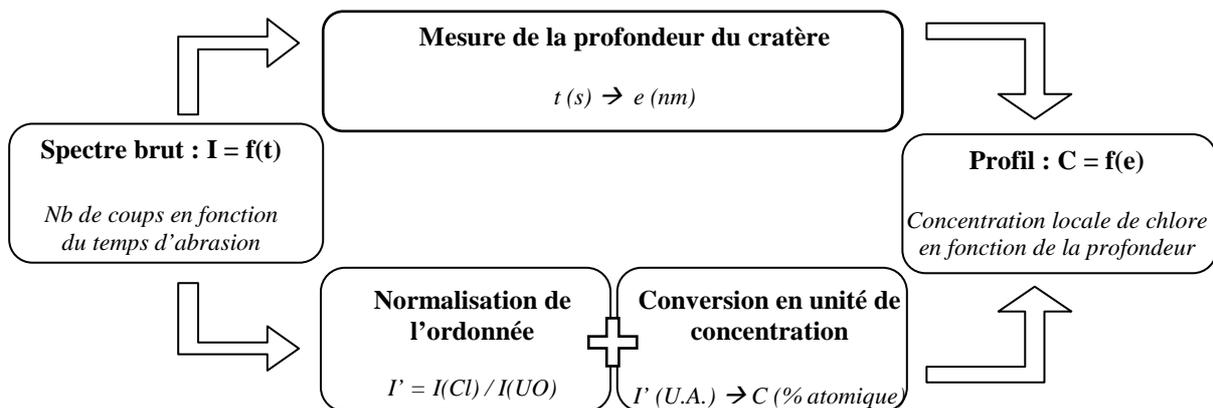


Figure 3-15 : Protocole utilisé pour convertir le spectre brut expérimental en profil de concentration

Nous allons par la suite nous intéresser successivement à ces différentes étapes menant à la reconstruction d'un profil de concentration.

IV.2.2 Conversion du spectre expérimental en profil de concentration

a) Mesure de la profondeur des cratères

La méthode retenue pour la mesure de la profondeur d'un cratère est l'interférométrie optique. Cette méthode étant sensible à la rugosité du matériau, l'état de surface hors et à l'intérieur des cratères a été au préalable vérifiée par MEB (Microscopie Electronique par Balayage).

Les analyses MEB ont été réalisées au Centre Technologique de Microstructures avec l'aide d'A. Perrat Mabilon. Des électrons primaires de 15 keV ont été utilisés pour nos analyses. La profondeur sondée à cette énergie est de l'ordre du micromètre. Les contrastes topographiques ont été obtenus par la détection des électrons secondaires.

La figure 3-16 présente des images réalisées à différents grossissements de la surface d'un échantillon d' UO_2 et d'un cratère obtenu après l'abrasion issue d'une analyse SIMS.

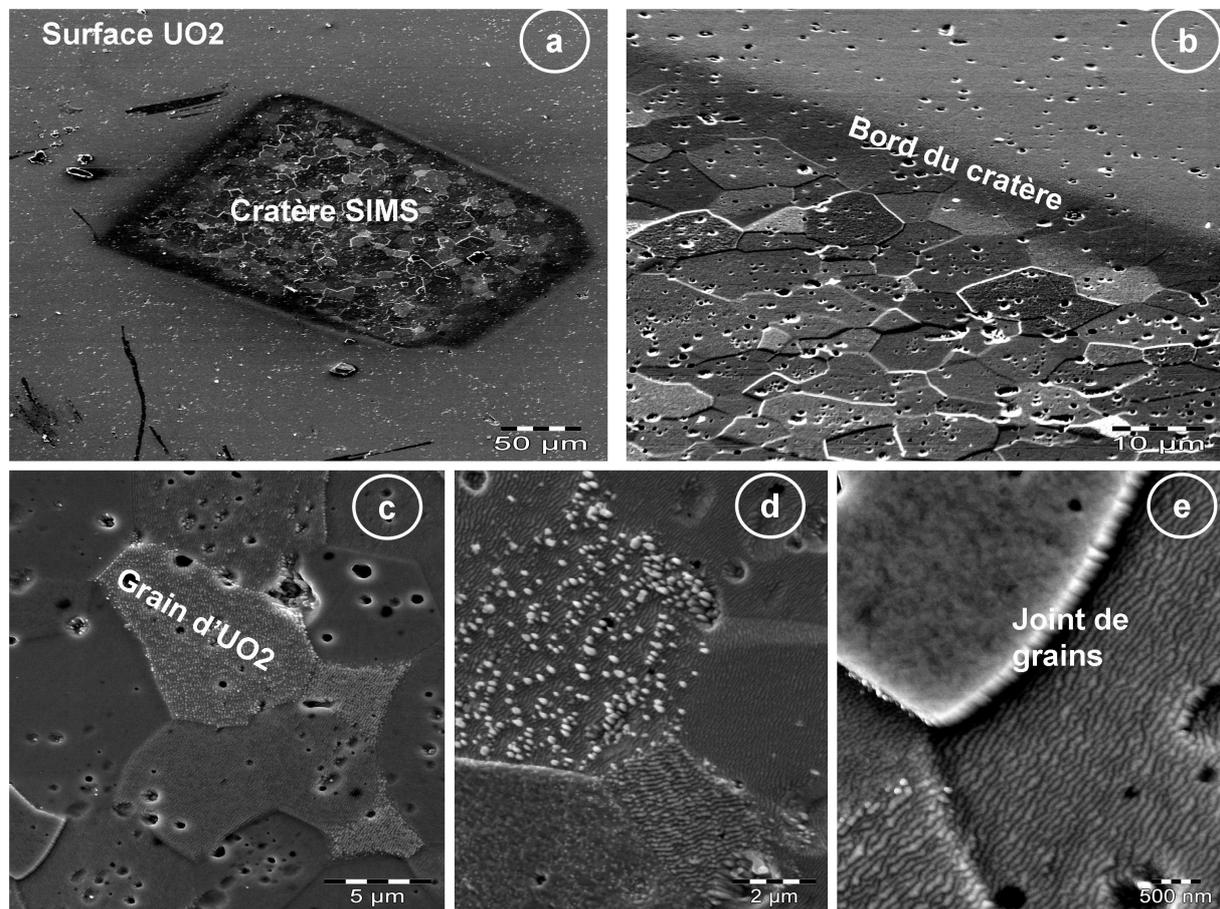


Figure 3-16 : Images MEB selon différents grossissements d'un cratère obtenu après abrasion

Les figures 3-16 (a) et (b) montrent d'une part, la surface polie de l'échantillon et d'autre part, le cratère obtenu après abrasion. L'abrasion ionique révèle les grains, leurs orientations et les joints de grains de nos échantillons d' UO_2 (les grains ont une taille moyenne de 10 μm). La figure 3-16 (c) montre l'agencement de plusieurs grains adjacents ainsi que les pores de taille d'environ 1 μm .

La figure 3-16 (d) présente des points blancs pouvant faire penser à des phases secondaires, mais qui sont très probablement des structures du grain révélatrices d'une orientation différente de celle des grains adjacents. Cette hypothèse semble se confirmer par la figure 3-16 e/ qui montre, de part et d'autre du joint de grain indiqué, deux grains aux motifs différents caractéristiques d'une orientation différente. Cette différence d'orientation avait déjà été observée par Hocking [HOCKING-99] et avait conduit à des différences d'abrasion par SIMS selon l'orientation des grains. Cela signifie que le fond du cratère se caractérise par un état rugueux qu'il faudra prendre en compte lors des mesures d'interférométrie.

Les mesures d'interférométrie optique ont été réalisées à l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Lyon avec l'aide de P. Sainsot. L'appareil utilisé pour les mesures est un Profilomètre optique FOGALE NANOTECH. Le système de microscopie interférométrique Microsurf 3D de Fogale Nanotech est basé sur le principe de la microscopie interférentielle en lumière blanche, combinant un traitement d'images numériques à une technique de mesure capacitive sans contact. Cette technique permet une reconstruction en trois dimensions des images et donc du cratère fait par SIMS comme le montre la figure 3-17.

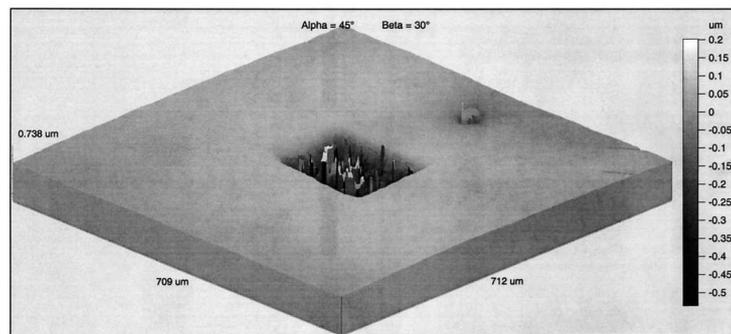


Figure 3-17 : Reconstruction en 3D de la surface d'un échantillon d' UO_2 abrasé par SIMS dans un cratère de $(150 \times 150) \mu m^2$

La figure 3-17 confirme la rugosité mentionnée ci-dessus et nous observons que certains grains semblent ne pas être du tout abrasés. Cela confirme que l'abrasion ionique par SIMS est sélective selon l'orientation des grains. En théorie, comme la zone d'analyse contient plus de 100 grains d' UO_2 , les effets d'abrasion préférentiels sont moyennés et n'ont pas d'impact sur les profils. Une précaution supplémentaire a cependant été prise lors de l'analyse par SIMS dans la mesure où plusieurs profils successifs sont effectués pour vérifier la reproductibilité de l'analyse et permettre d'écarter les profils possédant des artefacts dus à cette abrasion sélective.

La vue en 3D témoigne de l'existence des nombreux grains non abrasés mais est moins utile pour une mesure de la profondeur du cratère. Une projection de la reconstruction 3D est possible suivant deux modes de visualisations représentées sur la figure 3-18 afin de visualiser facilement les coupes pertinentes dans le cratère. Chacune des coupes réalisées donne une mesure de la profondeur du cratère.

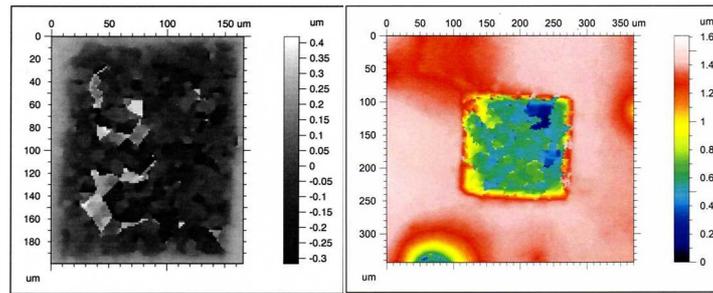


Figure 3-18 : Visualisation en 2D de la profondeur du cratère

Afin d'obtenir une mesure moyenne de la profondeur du cratère en prenant en compte les hétérogénéités présentes, environ 80 coupes par pas de $1,66 \mu\text{m}$ sont réalisées sur une surface d'environ $(360 \times 360) \mu\text{m}^2$ centrée sur chaque cratère de chaque échantillon. Un profil moyen de la profondeur du cratère est présenté sur la figure 3-19.

Généralement un cratère d'une profondeur de $1 \mu\text{m}$ est suffisant pour observer la totalité d'un profil de chlore implanté.

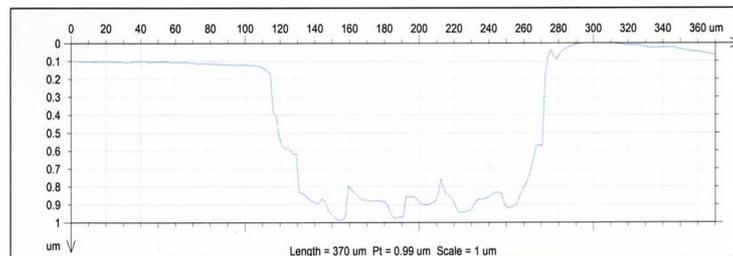


Figure 3-19 : Profil moyen de la profondeur du cratère

La mesure du cratère permet donc de convertir le temps d'abrasion en profondeur. Lors de tests réalisés sur des profils implantés en chlore, nous avons pu vérifier que le maximum du profil d'implantation se situait à la profondeur prédite par SIMS avec un écart de 20 nm dans le pire des cas.

b) Normalisation de l'ordonnée

L'acquisition des signaux de chlore et d'uranium lors de l'analyse SIMS se fait de la manière suivante : 3 s d'attente / 2 s pour compter les ions $^{37}\text{Cl}^-$ / 3 s d'attente / 2 s pour compter les ions $^{254}\text{UO}^+$. Les temps d'attente de 3 s sont nécessaires pour laisser l'analyseur se positionner sur les masses 37, puis 254. La figure 3-20 montre un exemple d'acquisition de ces deux signaux avec la source oxygène (3-20 (a)) et la source Césium (3-20 (b)).

Nous avons défini, pour les profils correspondant à chaque source, trois zones caractéristiques :

- la zone S (en noir) représentant les premiers nanomètres d'abrasion. Dans cette zone, il y a des effets de surface (principalement dus à l'adsorption de chlore en extrême surface) qui rendent inexploitable le profil. La largeur de cette zone varie en fonction de l'intensité du faisceau primaire et donc de la vitesse d'abrasion.

- la zone I dans laquelle le chlore implanté prédomine et dans laquelle le signal ^{254}UO varie selon la source utilisée. Avec la source d'oxygène, on montre un signal perturbé non linéaire. Cela peut être interprété comme une réaction entre l'oxygène du faisceau primaire et la matrice. A contrario, la source de césium n'altère pas le signal de l' ^{254}UO qui est beaucoup plus intense (d'où l'échelle logarithmique en ordonnée).
- la zone B présente la traîne du profil du chlore implanté. Cette traîne est expliquée par des effets de canalisation comme énoncé dans la partie 1.2.2 mais également aux différents taux d'abrasion (en SIMS) suivant l'orientation des grains d' UO_2 . Le signal du chlore implanté rejoint ensuite le signal du chlore constitutif.

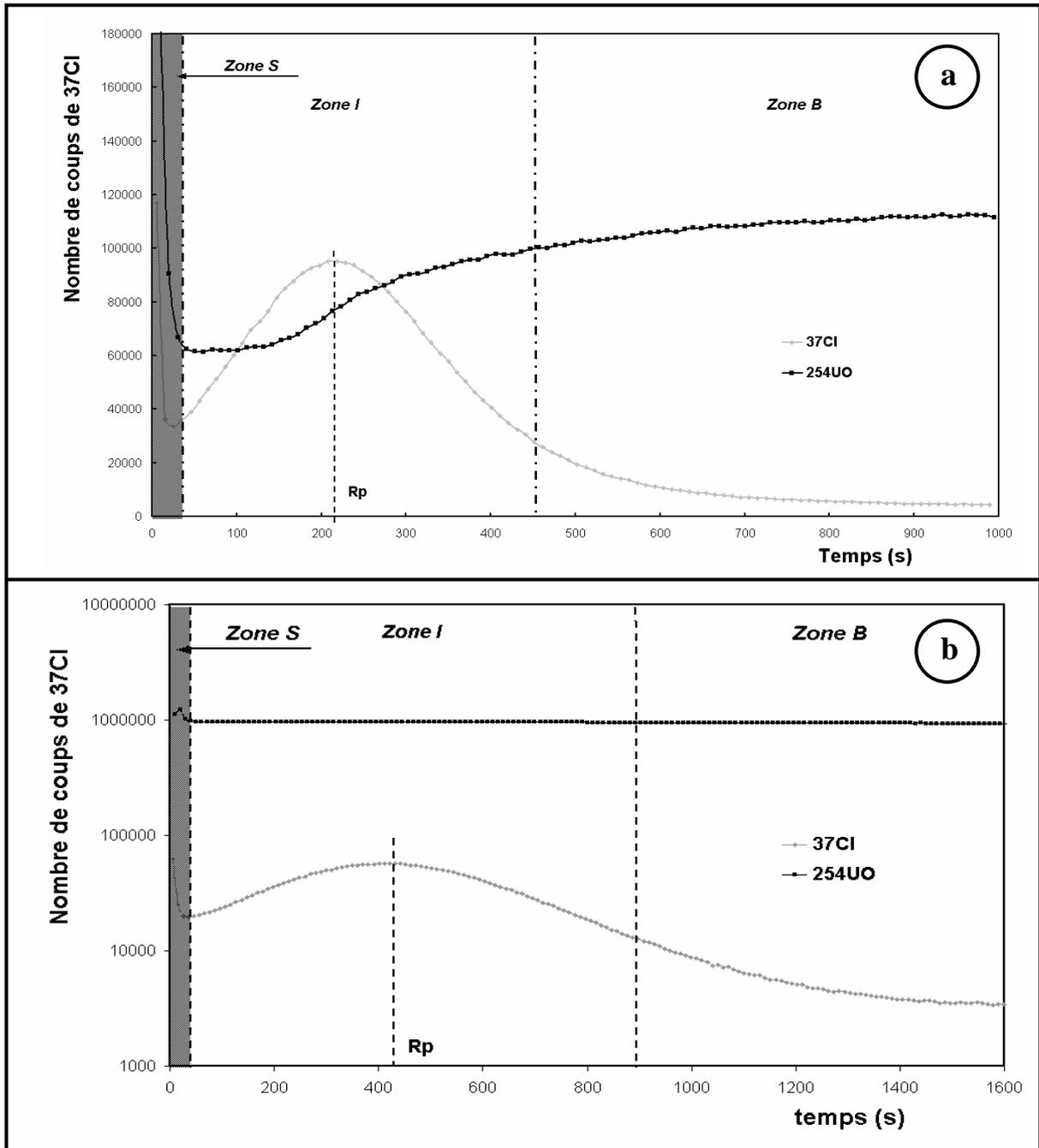


Figure 3-20 : Exemple d'acquisition par SIMS des signaux $^{37}\text{Cl}^-$ et $^{254}\text{UO}^-$ sur un échantillon d' UO_2 préalablement implanté en $^{37}\text{Cl}^+$ avec la source O^{2+} (a) et avec la source Cs^+ (b)

Dans le cas de la source oxygène, la normalisation du chlore par le signal de l'uranium va entraîner de manière artificielle un décalage du Rp. En conclusion, la source Césium est mieux adaptée à la réalisation de profils de concentration. Nous avons donc privilégié l'utilisation de la source césium pour faire de la profilométrie.

La normalisation par le signal ^{254}UO permet de rendre les spectres expérimentaux comparables entre eux. Afin de convertir l'ordonnée normalisée des spectres expérimentaux en unité de concentration, nous utilisons la distribution simulée par SRIM. La superposition des profils expérimentaux avec le profil SRIM fait apparaître les deux zones hachurées (1) et (2) comme le montre la figure 3-21. Le profil SIMS est ajusté au profil SRIM de sorte que les aires (1) et (2) soient égales. Par la suite, nous pouvons donc faire correspondre à chaque intensité SIMS une concentration atomique.

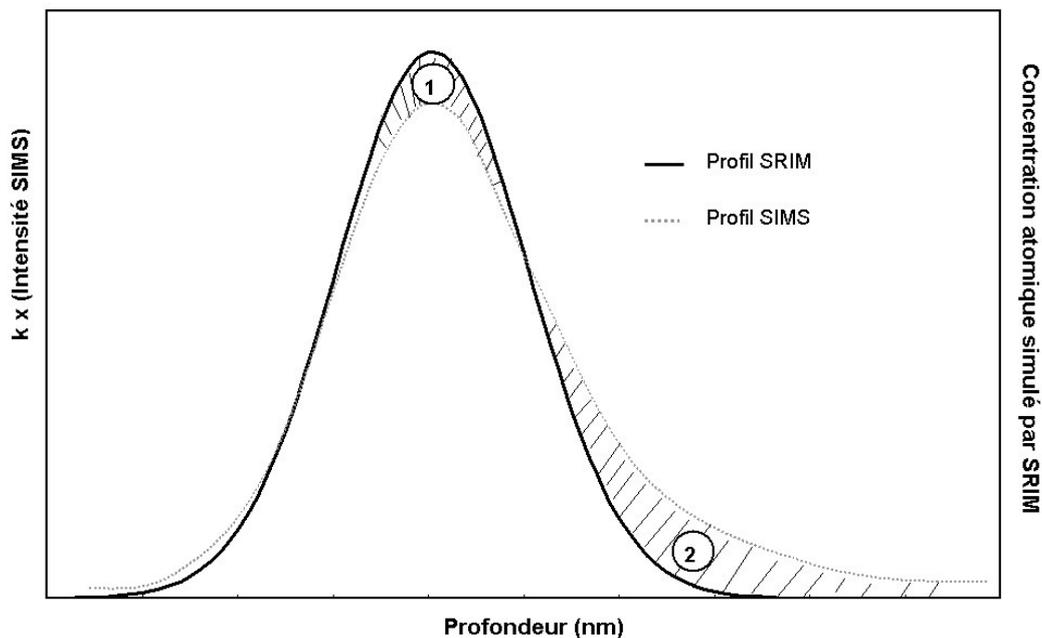


Figure 3-21 : Représentation schématique de la superposition des profils SRIM et SIMS

IV.2.3 Utilisation du SIMS en mode imagerie

Il est également possible d'utiliser le SIMS pour faire des images ioniques avec la microsonde en effectuant un balayage horizontal et vertical de la surface. Nous avons utilisé ce mode pour pouvoir suivre la répartition du chlore dans des échantillons d' UO_2 non implantés, implantés et, implantés puis recuits.

Afin de déterminer la répartition du chlore, nous avons suivi en parallèle lors d'une même analyse :

- le ^{35}Cl représente le chlore constitutif,
- le ^{37}Cl représente le chlore implanté,
- l' ^{254}UO permet de visualiser les grains d' UO_2

Un exemple d'imagerie ionique est présenté sur la figure 3-22.

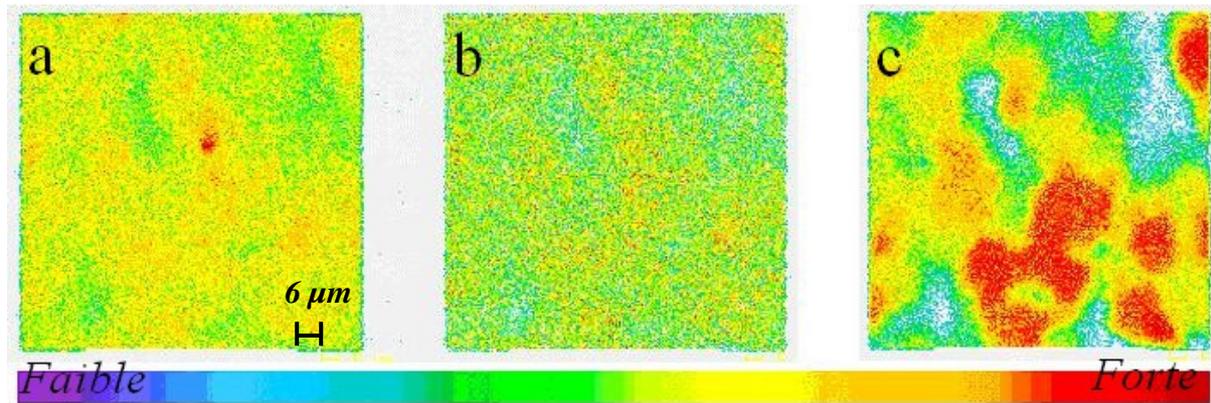


Figure 3-22 : Images ioniques du ^{35}Cl (a), du ^{37}Cl (b) et de ^{254}UO (c) effectuées sur un échantillon d' UO_2 implanté en ^{37}Cl . La couleur rouge indique une concentration en élément sondé importante

La figure 3-22 (c) permet de relier les différences de concentration à la forme des grains d' UO_2 . Il est alors possible de comparer la distribution de ^{35}Cl et de ^{37}Cl qui est homogènement réparti dans les grains d' UO_2 .

V. Caractérisations physico-chimiques

Dans cette partie, nous décrivons les outils de caractérisation complémentaire utilisés sur les échantillons à différents stades du protocole expérimental. Nous présentons dans la suite :

- le principe des analyses XPS qui permettent de contrôler la stœchiométrie de surface des échantillons,
- le principe des analyses XAS qui permettent de déterminer l'environnement chimique et structural du chlore.

V.1 Contrôle de la stœchiométrie des échantillons par XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA -Electron Spectroscopy for Chemical Analysis- ou XPS -X-ray Photoelectron Spectroscopy-) permet, à partir de références, de pouvoir caractériser qualitativement l'état de surface des échantillons d' UO_2 . Nous allons voir dans la suite le principe de l'analyse XPS avant de nous intéresser aux trois composés de référence permettant de vérifier l'état d'oxydation de nos échantillons: l' UO_3 , l' U_3O_8 et l' UO_2 stœchiométrique.

V.1.1 Description de la méthode utilisée

Le principe de la technique XPS est détaillé dans la première partie de l'annexe 3. Il s'agit d'un outil performant pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm). Les informations obtenues par cette méthode permettent :

- d'identifier tous les éléments (sauf H et He) et de déterminer leur concentration atomique (détection limite de l'ordre de 0,1 – 0,5 % atomique suivant l'élément analysé),
- de déterminer la nature des liaisons, l'environnement local et/ou le degré d'oxydation de la plupart des éléments.

Cette méthode d'analyse est donc parfaitement adaptée pour contrôler qualitativement la stœchiométrie des échantillons (en suivant l'évolution respective des signaux correspondant à l'oxygène et à l'uranium).

Dans la pratique, la détection consiste en un comptage du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique. Le spectre XPS est ainsi décrit par une succession de pics correspondant à une énergie de liaison donnée (par exemple, pic C 1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone).

V.1.2 Présentation des composés de références bibliographiques utilisés UO_2 , U_3O_8 et UO_3

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont tirés des analyses réalisées par Séverine Guilbert lors de sa thèse [GUILBERT-00] et d'analyses plus anciennes [ALLEN-74] [VERBIST-75].

UO_2 s'oxydant facilement à l'air en surface, les résultats présentés correspondent à des analyses effectuées sur des échantillons abrasés sur plusieurs nanomètres. S. Guilbert a choisi

de présenter trois principales références qui sont UO_2 stœchiométrique, U_3O_8 et UO_3 . Nous rappelons que les caractéristiques de ces oxydes ont été présentées dans le chapitre 2. Pour chacun de ces oxydes analysés par XPS, trois régions d'intérêt du spectre général ont été retenues : la zone des pics d'uranium U_{4f} ($5/2$ et $7/2$), la zone du pic O_{1s} et la bande de valence.

Le tableau 3-7 regroupe les valeurs des énergies de liaison des pics d'uranium et du pic d'oxygène des trois composés de référence déterminées par trois études différentes [GUILBERT-00][ALLEN-74][VERBIST-75].

Echantillon	$\text{U}_{4f}^{7/2}$	Satellite $\text{U}_{4f}^{7/2}$	$\text{U}_{4f}^{5/2}$	Satellite $\text{U}_{4f}^{5/2}$	O_{1s}	Référence
UO_2	379,5	7,0	390,4	6,8	529,8	[GUILBERT-00]
UO_2	380,3	6,9	391,2	*	530,4	[ALLEN- 74]
UO_2	379,6	*	390,4	*	*	[VERBIST-75]
U_3O_8	381,3	3,7	392,2	3,8 ; 7,3	530,0	[GUILBERT-00]
U_3O_8	381,1	*	391,9	*	530,1	[ALLEN- 74]
U_3O_8	379,4	*	391,4	*	*	[VERBIST-75]
UO_3	381,6	3,6	392,4	5,0 ; 6,4	530,6	[GUILBERT-00]
UO_3	381,9	*	392,6	*	528,9	[ALLEN- 74]
UO_3	380,7	*	391,4	*	*	[VERBIST-75]

Tableau 3-7 : Energies de liaison (eV) des orbitales U_{4f} et O_{1s} de trois différents oxydes d'uranium : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 . * renseigne une valeur non déterminée

Le tableau 3-7 met en évidence une certaine dispersion des énergies de liaison publiées dans la littérature pour les différents oxydes.

Ainsi, dans la région des raies 4f de l'uranium, l'échantillon UO_2 présente deux pics U_{4f} étroits ($5/2$ et $7/2$, les deux niveaux liés à la dégénérescence due au couplage spin-orbite) dont l'énergie de liaison varie selon l'auteur. Le pic $\text{U}_{4f}^{7/2}$ a une énergie comprise entre [379,5 ; 380,3] et le pic $\text{U}_{4f}^{5/2}$ dans une région comprise entre [390,4 ; 391,2]. Les pics U_{4f} des composés U_3O_8 et UO_3 présente un décalage chimique par rapport aux énergies de liaison des pics U_{4f} du spectre UO_2 . Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des pics dans le cas d' U_3O_8 est plus importante que celle des composés UO_2 et UO_3 , ce qui est dû à la présence à la fois de l'uranium (IV) et (VI).

Des pics satellites appelés « shake-up » sont observés à des énergies inférieures par rapport aux pics précédents. Ils sont dus à des processus multiélectroniques, excitation supplémentaire d'un électron du niveau U-O_{2p} vers les niveaux 5f de l'uranium.

Nous allons voir dans la suite les spectres des composés de référence sur les trois régions d'intérêts. La comparaison des résultats acquis sur nos échantillons avec des références nous permettra d'évaluer et de contrôler la stœchiométrie de la surface de nos échantillons.

- **Région des pics 4f de l'uranium**

La figure 3-23 présente les pics U_{4f} pour chacun des composés de référence obtenus par Guilbert [GUILBERT-00].

On notera le décalage en énergie qui accompagne le changement de valence de l'uranium qui passe de + IV à + VI. Le pic asymétrique de l' U_3O_8 et plus large que celui de l' UO_2 dénote un mélange de valences + IV et + VI. La présence de satellites proches des pics U4f est observable uniquement pour le composé UO_2 .

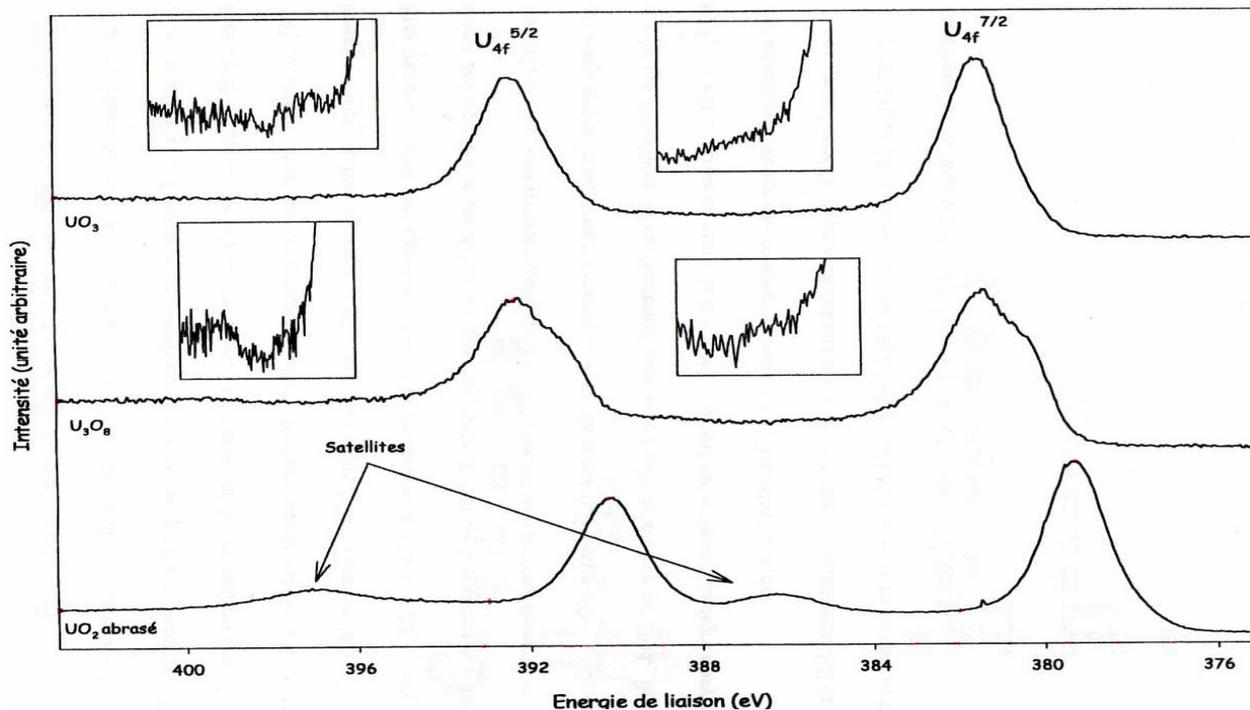


Figure 3-23 : Spectres XPS dans la région des pics U_{4f} des 3 composés de référence : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 [GUILBERT-00]

- *Région du pic $1s$ de l'oxygène*

Le cristal UO_2 étant un composé cubique bien défini, il n'existe qu'une seule distance interatomique U-O (2,37 Å). Cela se traduit sur le spectre XPS par un pic de photoélectrons O_{1s} bien défini. Pour U_3O_8 , il existe plusieurs distances interatomiques U-O (de 2,07 à 2,71 Å) ainsi que pour UO_3 (distance interatomique U-O de 1,91 à 3,60 Å). Cela se traduit dans les deux cas par un pic O_{1s} plus large que dans UO_2 . La figure 3-24 illustre ces cas.

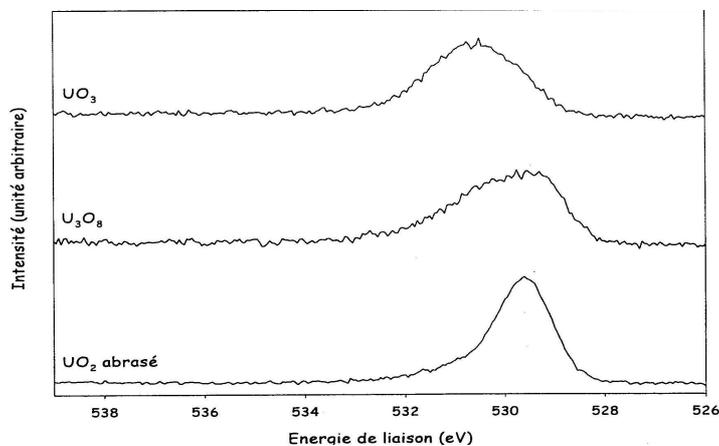


Figure 3-24 : Spectres XPS dans la région du pic O_{1s} des 3 références : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 [GUILBERT-00]

- *Région de la bande de Valence*

Dans la bande de valence (dans le domaine d'énergie compris entre 0 et 12 eV), deux structures sont observées (figure 3-25) :

une raie U_{5f} , très intense dans le composé de référence UO_2 (due à la présence des deux électrons 5f de l'ion U^{4+}) et très faible dans UO_3 (ion U^{6+}),

un massif essentiellement O_{2p} , hybridé avec U_{6d} et U_{7s}

Dans U_3O_8 , qui comporte les deux degrés d'oxydation (IV) et (VI) et dans UO_3 , nous observons un rapport d'intensité $U_{5f}/U-O_{2p}$ inversé par rapport à UO_2 . Ce phénomène est dû au transfert des électrons des niveaux 5f localisés vers l'orbitale moléculaire, qui a un caractère O_{2p} prédominant.

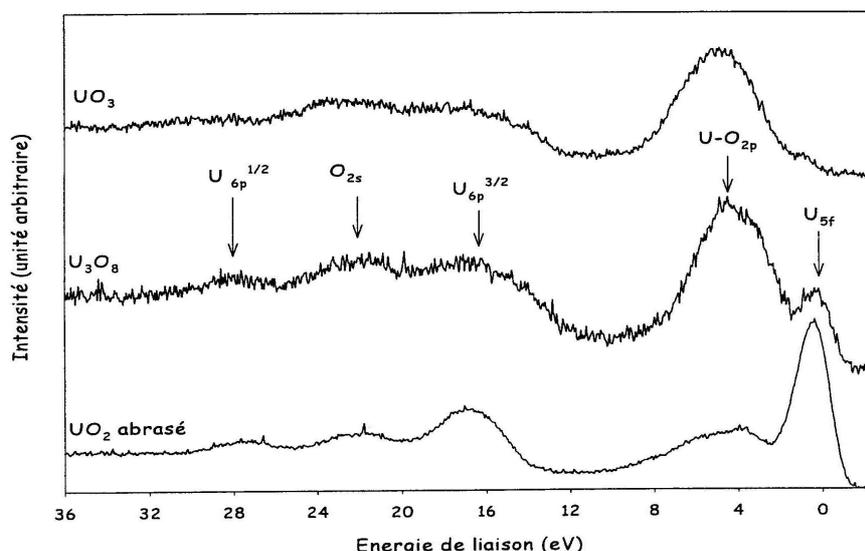


Figure 3-25: Spectres XPS dans la région de la bande de valence des 3 références : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 [GUILBERT-00]

IV.1.3 Conditions expérimentales et d'analyse

Nos analyses ont été effectuées auprès de l'UMR 5180 du laboratoire des Sciences Analytiques à l'Université Lyon 1 avec l'aide de D. Léonard pour l'acquisition des différents spectres XPS.

L'appareillage utilisé est un spectromètre Riber SIA 200 (Riber, Rueil Malmaison, France) utilisant une source de rayons X Al K_{α} faisant un angle de 65° avec l'échantillon. Tous les spectres sont référencés par rapport au pic 1s de carbone situé à une énergie de liaison de 285 eV caractéristique de liaisons C-C et C-H.

La déviation standard sur les mesures de l'énergie de liaison a été déterminée à $\pm 0,2$ eV.

Les spectres bruts obtenus sont ensuite traités à l'aide du logiciel gratuit XPSpeak 4.1 créé par R. Kwok [KWOK-94]. Une soustraction de fond est systématiquement appliquée aux spectres expérimentaux selon le cas par la méthode de Shirley [SHIRLEY-72] ou celle de Tougaard [TOUGAARD-87]. Ensuite, une déconvolution de chaque pic est effectuée grâce au logiciel XPSpeak 4.1.

V.2 Caractérisation du chlore par XAS

Cette partie présente la méthodologie employée pour caractériser l'environnement structural du chlore dans la matrice UO_2 .

V.2.1 Principe de la méthode

L'absorption est un phénomène important de l'interaction entre le rayonnement X et la matière. Aussi, la spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux d'éléments même en faible concentration. Une description de la méthode XAS est donnée en annexe 3.

Les expériences ont été effectuées au PSI (Paul Scherrer Institut) en Suisse sur le synchrotron SLS (Swiss Light Source) dont la figure 3-26 montre une vue aérienne ainsi que la disposition des différentes voies présentes autour de l'anneau.

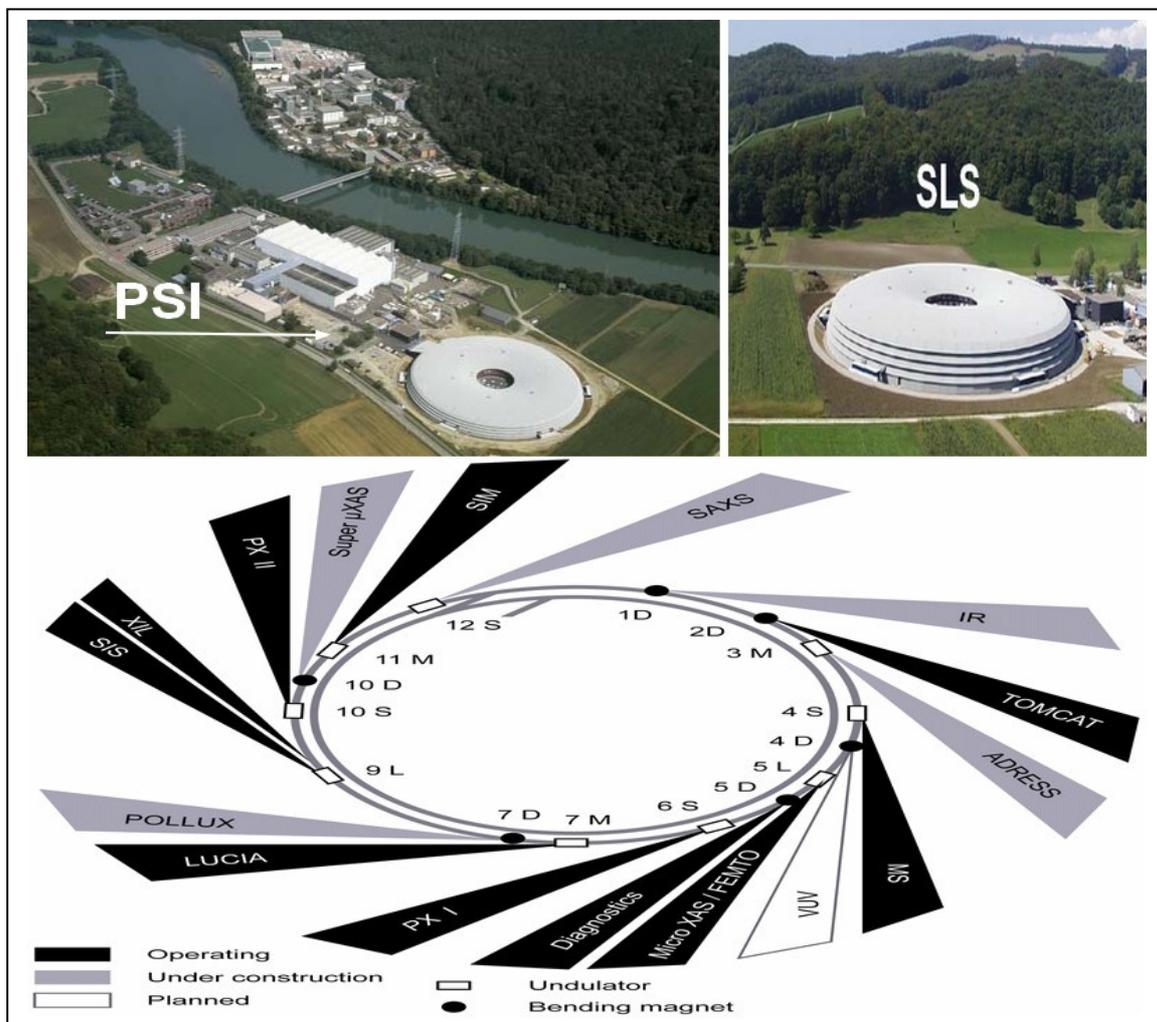


Figure 3-26 : Vue aérienne du PSI/SLS et disposition des voies à l'intérieur du SLS

Nous avons travaillé sur la ligne LUCIA (Line for the Ultimate Characterisations by Imaging and Absorption) [FLANK-06] en collaboration avec A.M. Scheidegger.

a) Description de la voie LUCIA

Cette voie est le résultat d'un effort commun entre les communautés XAS française et Suisse. Elle a été mise en fonctionnement à partir du mois d'août 2004.

Il est à noter que si le SLS est responsable du site et de l'architecture globale sur les différentes voies, les composants sont fournis par la communauté du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) et de SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE). Il est prévu qu'à la fin de l'année 2007 LUCIA soit déplacée sur le synchrotron SOLEIL.

La figure 3-27 montre l'agencement de la voie LUCIA utilisée sur SLS.

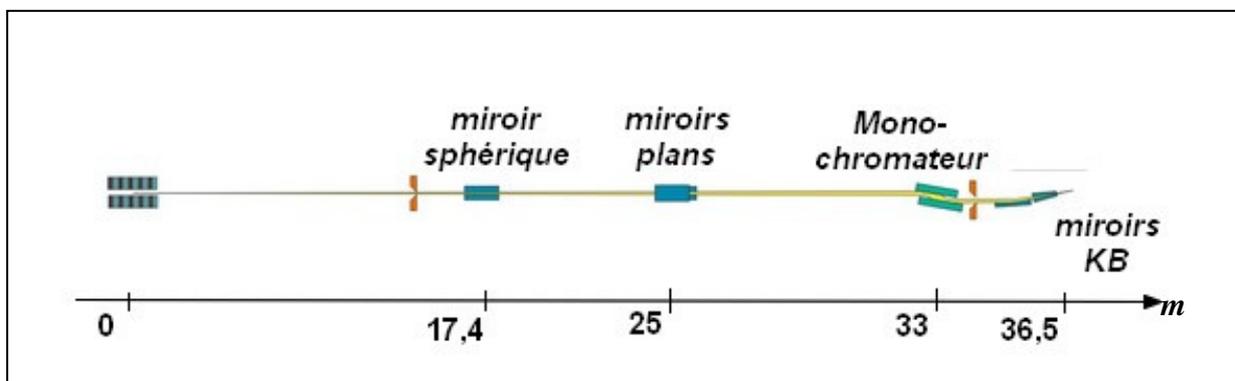


Figure 3-27 : Vue de côté de l'optique de la voie LUCIA

Dans le but de garder une distance de fonctionnement après les derniers miroirs, et puisque la longueur totale de la voie ne peut dépasser les 40 m, la focalisation est faite en 2 étapes :

- 1/ Après le front-end SLS, le faisceau de photons est dirigé sur un miroir sphérique qui diminue d'un facteur 3 la taille horizontale du faisceau.
- 2/ La focalisation finale est faite avec un système de miroirs réfléchissant Kirkpatrick-Baez (KB).

La chambre expérimentale, de dimensions : 400 mm / Ø 300 mm, est maintenue sous vide primaire ($P \approx 10^{-3}$ mbar). Le porte-échantillon, de dimensions (35 x 25) mm², est monté sur une platine piézoélectrique permettant de faire des rotations et/ou translations. Deux microscopes optiques contribuent à ajuster la position de l'échantillon sous le faisceau. La détection de la fluorescence est faite par un monoélément de type "Silicon Drift Diode" (Roentec).

La source de rayonnement est polychromatique. Or pour l'acquisition d'un spectre autour d'un seuil d'absorption choisi, l'énergie des photons incidents sur l'échantillon doit varier et être monochromatique. Le monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde du faisceau incident et donc son énergie en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur une famille de plans réticulaires du cristal. Les balayages en énergie sont assurés par rotation simultanée de deux monocristaux de Si orientés.

LUCIA a été développée pour fonctionner à de relatives basses énergies et surtout, avec la possibilité d'utiliser un micro-faisceau. Le tableau 3-8 donne les principaux paramètres de la voie LUCIA.

Domaine d'énergie	0,8 – 8 keV
Flux disponible sur la cible	2×10^{12} ph/s/400 mA
Taille du spot sur la cible (théorique)	$(1,2 \times 1) \mu\text{m}^2$
Polarisations possibles	Linéaire en horizontale Circulaire gauche & droit
Résolution sur l'énergie du photon	0,02 %

Tableau 3-8 : Principaux paramètres de la voie LUCIA. Les valeurs spécifiques sont données pour une énergie de 2 keV

Cette voie est donc particulièrement bien adaptée pour travailler au seuil K du chlore (2822,5 eV), et faire de l'imagerie afin de repérer des singularités mais également pour travailler en μ -faisceau sur ces mêmes singularités. Il n'y a pas d'interférences possibles avec les éléments majoritaires de nos échantillons car le seuil M_V de l'uranium (3522 eV) est cependant suffisamment éloigné pour ne pas gêner l'acquisition de la partie EXAFS du spectre XAS du chlore.

b) Description du protocole mis en place

Afin de déterminer l'environnement structural du chlore dans UO_2 , nous avons utilisé, lors de ces expériences, les échantillons suivants :

- un échantillon d' UO_2 vierge pour pouvoir étudier l'environnement du chlore constitutif,
- un échantillon d' UO_2 implanté en $^{37}\text{Cl}^+$ à 10^{14} at.cm⁻² à 360 keV pour pouvoir étudier l'environnement du chlore implanté,
- un échantillon d' UO_2 implanté dans les même conditions que précédemment et recuit afin d'étudier un éventuel changement d'environnement structural après recuit.

Dans un premier temps, des cartographies acquises en mode fluorescence avec une excitation au-delà du seuil K du chlore permettent d'obtenir la répartition du chlore afin de délimiter précisément des régions d'intérêt.

Puis, sur la cartographie précédemment définie, une acquisition de pointés μ -XAS est effectuée en mode fluorescence au seuil K du chlore. Le domaine en énergie utilisé pour faire le spectre XAS est présenté sur le tableau 3-9.

Seuil K du chlore	Pré-seuil	XANES	XANES étendu	EXAFS
Intervalle	2650 – 2820	2820,5 - 2863	2864 – 2960	2962 - 3300
pas	5 eV	0,5 eV	2 eV	2 eV

Tableau 3-9 : Intervalles définies pour l'acquisition des spectres XAS

Les spectres XAS de nos échantillons ont été comparés à des échantillons de références pour identifier d'éventuelles analogies.

Les échantillons de référence utilisés sont :

- 3 références sous forme de poudre : NaCl, NaClO₄ et LaCl₃,
- 5 composés à base d'uranium dont 4 oxychlorures et 1 chlorure (U₂O₂Cl₅, UOCl₃, UCl₄, U₂O₄Cl₃ et UO₂Cl).

Les chlorures et les oxychlorures d'uranium nous ont été fournis par H. Noël de l'Université de Rennes. Ces produits ont été, pour la plupart, synthétisés et caractérisés par J.C Levet [LEVET-78]. Ce sont tous des produits hygroscopiques. Aussi, lors de la manipulation de ces composés, nous avons travaillé sous atmosphère d'hélium pour éviter qu'ils deviennent déliquescents.

Nous avons indiqué dans le tableau 3-10 les principales caractéristiques de ces échantillons de référence. Nous ne disposons pas des données cristallographiques pour tous les composés présentés mais ils ont quand même été analysés pour observer d'éventuelles similitudes aux niveaux des spectres.

Nom des composés	Degré d'oxydation (Cl)	Système cristallographique (groupe d'espace)	Environnement et symétrie locale du chlore	Référence
<i>Chlorure de Lanthane (LaCl₃)</i>	- I	Hexagonal (P6 ₃ /m)	Cl entouré de 2 Cl formant un prisme trigonal centré sur La	[MOROSIN-68]
<i>Chlorure de sodium (NaCl)</i>	- I	Cubique (Fm $\bar{3}$ m)	Cl entouré par 6 Na formant un site octaédrique	[KITTEL]
<i>Perchlorate de sodium (NaClO₄)</i>	+ VII	Monoclinique (C2/c)	Cl entouré par O	[BERGLUND-75]
<i>U₂O₂Cl₅</i>	- I	Orthorhombique (Cmmm)	2 sites différents pour Cl qui est lié à des atomes d'U	[LEVET-78]
<i>UCl₄</i>	- I	Quadratique (I4/amd)	Les Cl occupent les sommets d'un tétraèdre aplati dont l'U est le centre	[MOONEY-49]
<i>UOCl₃</i>	- I	*	*	[LEVET-78]
<i>U₂O₄Cl₃</i>	- I	*	*	[LEVET-78]
<i>UO₂Cl</i>	- I	Monoclinique (P21)	*	[LEVET-78]

Tableau 3-10 : Principales caractéristiques des échantillons de références. * indique une information non renseignée

Le tableau 3-11 indique la distance entre un atome de chlore et ses différents voisins dans chacun de ces composés.

	Distances des 1 ^{ers} atomes voisins(Å)	Distances des 2 ^{èmes} atomes voisins(Å)	Distances des 3 ^{èmes} atomes voisins(Å)
NaCl	R(Cl-Na) = 2,82	R(Cl-Cl) = 3,89	
NaClO ₄	R(Cl-O) = 1,43		
U ₂ O ₂ Cl ₅	R(Cl ₁ -U) = 2,68 R(Cl ₂ -U) = 2,73	R(Cl ₁ -Cl ₁) = 3,21	R(Cl-O) = 3,43
UCl ₄	R(Cl-U) = 2,68	R(Cl-Cl) = 3,10	
LaCl ₃	R(Cl-Cl) = 2,19	R(Cl-La) = 2,95	R(Cl-Cl) = 3,38

Tableau 3-11 : Distances (en Å) des liaisons entre un atome de chlore et ses proches atomes voisins.

Après l'acquisition, les spectres ont été traités avec le logiciel Athena [RAVEL-05] suivant le protocole illustré par la figure 3-28.

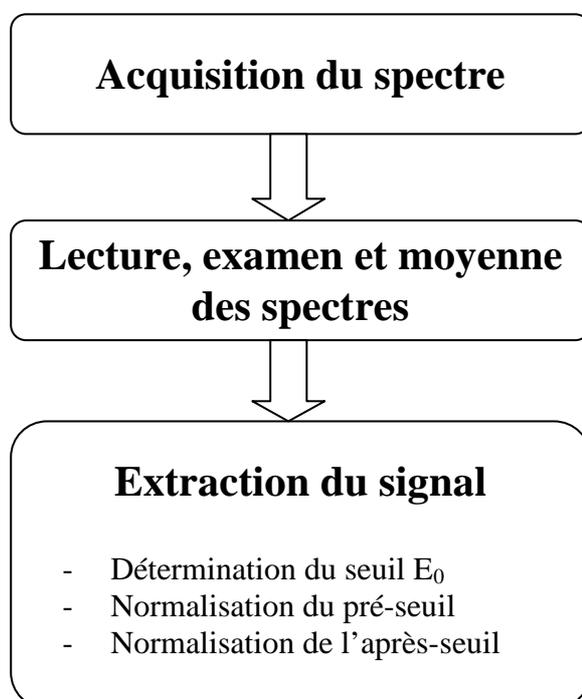


Figure 3-28 : Protocole d'analyse des spectres XAS

L'extraction du signal est effectuée comme suit :

- La *détermination du seuil* : l'énergie du seuil est déterminée par le pic le plus intense de la dérivée du spectre expérimental

- La *normalisation du pré-seuil* : l'élimination du fond continu d'absorption est obtenue par un fit de la région spectrale située avant le pré seuil (de 2780 à 2820 eV) en utilisant une fonction linéaire et en la soustrayant au spectre. Ainsi, la zone pré-seuil est placée à la valeur d'absorbance zéro et le spectre est redressé horizontalement.

- La *normalisation de l'après seuil* : le coefficient moyen d'absorption dans le domaine de 2830 à 2900 eV est modélisé par une droite horizontale ou une fonction polynomiale qui permet de normaliser l'ensemble du spectre de manière à ce que l'équation de cette droite soit ramenée à $y = 1$.

Chapitre 4 :

Etude expérimentale de la diffusion thermique du chlore dans UO_2

Cette étude s'attache à étudier la diffusion thermique du chlore dans le combustible nucléaire. Le but principal est donc de déterminer des coefficients de diffusion dans la gamme de température 900-1300 °C, pour en déduire une énergie d'activation qui est l'une des grandeurs caractéristiques de la diffusion. Cette énergie d'activation doit nous permettre d'extrapoler les coefficients de diffusion du chlore dans le combustible à des températures caractéristiques des conditions d'entreposage et de stockage. Le deuxième objectif de l'étude est la compréhension des mécanismes de migration du chlore.

Dans une première partie, l'état de surface des échantillons recuits est caractérisé par XPS. Les résultats obtenus doivent valider l'étude de la diffusion dans un matériau homogène n'évoluant pas après recuit.

Dans une seconde partie, nous exposons la théorie de la diffusion en présentant succinctement ses principaux paramètres.

Dans une troisième partie, nous présentons une étude préliminaire qui nous a permis de définir les paramètres expérimentaux d'implantation (c'est à dire la dose et la profondeur d'implantation).

Nous décrivons ensuite les résultats des analyses SIMS, effectuées sur les échantillons recuits, ainsi que la modélisation employée pour en déduire les coefficients de diffusion du chlore dans UO_2 . L'énergie d'activation du chlore sera comparée à celle d'autres éléments (notamment les produits de fission comme l'iode et le xénon), ce qui permettra de situer sa mobilité vis-à-vis de ces éléments.

Enfin, en déterminant l'environnement structural du chlore (avant et après les recuits thermiques), par des analyses XAS et en réalisant des images ioniques par SIMS, des informations complémentaires viendront étayer notre discussion sur les mécanismes de la migration du chlore dans UO_2 .

I. Etat de surface des échantillons recuits

Cette partie présente l'étude de caractérisation de l'état de surface des échantillons UO_2 recuits dans la gamme 900-1300 °C. Ce travail effectué par XPS (*méthode présentée dans le chap. 3, pp. 60-63*) permet de contrôler l'oxydation relative des pastilles UO_2 recuites par rapport aux pastilles non recuites. Une abrasion de surface n'ayant pas été faite pour éviter une contamination en uranium du dispositif expérimental, les résultats montrés concernent uniquement les premiers nanomètres des surfaces analysées. Nous ferons l'hypothèse que la stoechiométrie des échantillons UO_2 en profondeur n'est pas modifiée à partir du moment où la stoechiométrie de surface est conservée lors du recuit.

I.1 Résultats expérimentaux

Nous avons comparé les spectres d'un échantillon UO_2 vierge (non implanté et non recuit) à un échantillon UO_2 implanté en ^{37}Cl (à une énergie de 270 keV pour une dose d'implantation de 10^{15} at.cm $^{-2}$) puis recuit à 1200° C pendant une heure. La figure 4-1 montre le spectre XPS global des deux échantillons dans le domaine des énergies de liaison [0 eV; 1400 eV]. Les principaux pics révélés par ces spectres ont été indexés. Il s'agit :

- de pics caractéristiques d'électrons Auger identifiés comme étant C_{KLL} et O_{KLL} ,
- du pic 1s de carbone qui indique une pollution en carbone de la surface. Il sert à calibrer le spectre en énergie,
- des pics peu intenses (les doublets U_{4d} et U_{5d} principalement) non utilisés pour la caractérisation de l'état de surface de nos échantillons,
- du pic 1s de l'oxygène, du doublet 4f de l'uranium et de la bande de valence B.V. Ce sont ces trois régions que nous analyserons en comparaison avec les travaux de S. Guilbert [GUILBERT-00] (*cf. chap. 3, pp. 77-80*).

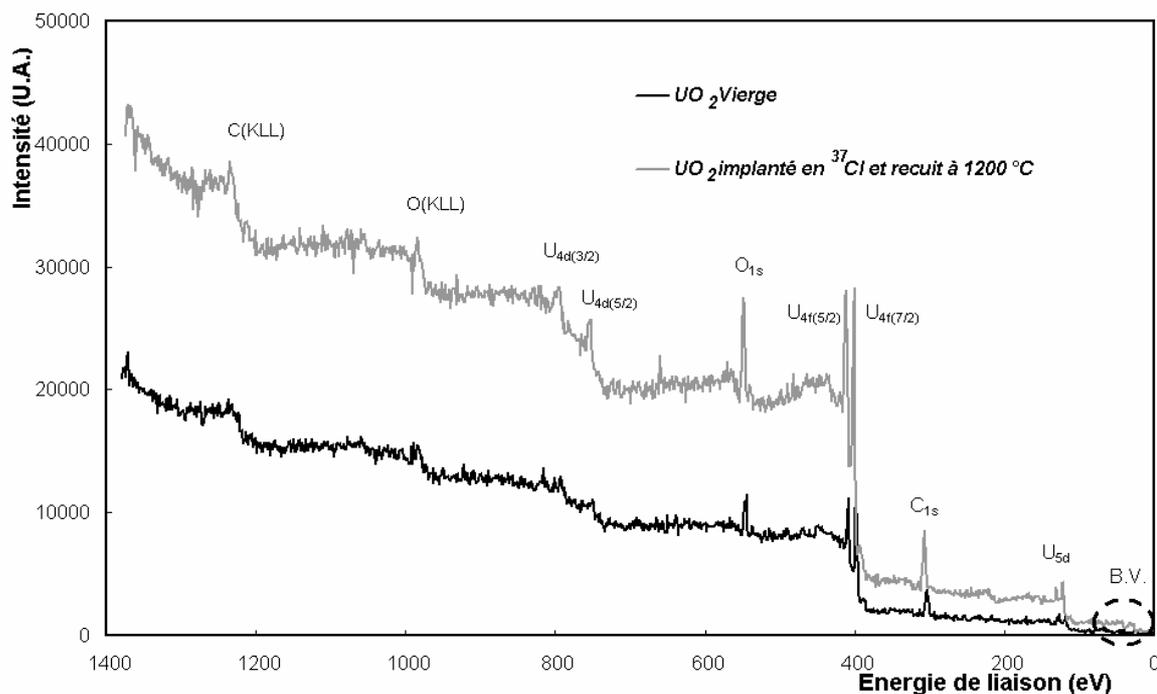


Figure 4-1 : Spectre XPS d'un échantillon UO_2 vierge et d'un échantillon UO_2 implanté puis recuit pendant 1 h à 1200 °C

I.1.1 Etude de la bande de valence

La figure 4-2 présente le résultat de la déconvolution effectuée par XPSpeak 4.1 sur les pics U_{5f} et $U-O_{2p}$. Ces pics sont issus de la zone correspondant à la bande de valence des spectres de chacun des deux échantillons UO_2 . Le spectre expérimental et la soustraction de fond utilisée sont représentés en médaillon.

La présence du pic U_{5f} sur chaque spectre indique que les échantillons ne sont pas oxydés en UO_3 (cf. figure 3-23). D'autre part, l'absence d'évolution entre les deux spectres laisse à penser qu'il n'y a pas d'évolution de la stœchiométrie après un recuit à 1200 °C pendant une heure sous atmosphère contrôlée. Par comparaison avec les spectres de références de S. Guilbert (cf. figure 3-23), le rapport d'intensité entre les pics U_{5f} et $U-O_{2p}$ semble indiquer que la composition de l'oxyde de surface (pour les deux échantillons) se situe dans un état intermédiaire à UO_2 et à U_3O_8 .

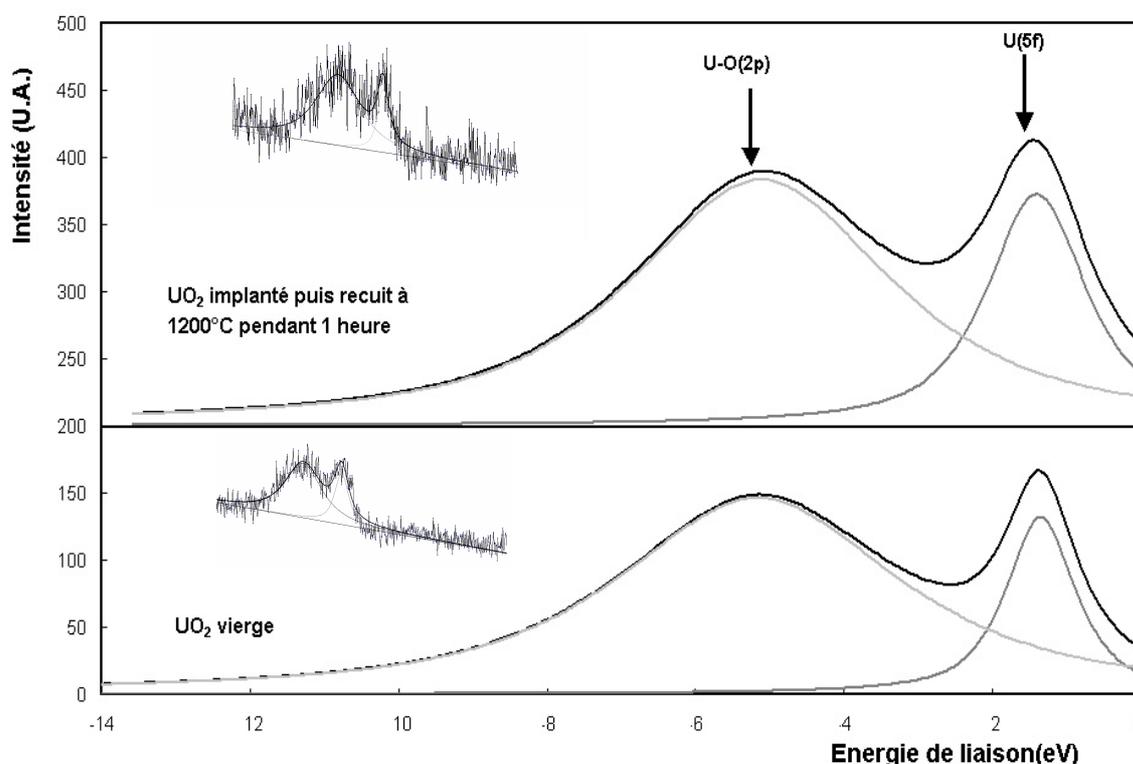


Figure 4-2 : Représentation de la déconvolution réalisée par XPSpeak 4.1 des pics $U(5f)$ et $U-O(2p)$. Ces pics sont issus de la bande de valence des spectres représentatifs de l'échantillon UO_2 vierge et de l'échantillon UO_2 recuit à 1200 °C pendant 1 h. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon

I.1.2 Etude du doublet 4f de l'uranium

La figure 4-3 montre le résultat de la déconvolution effectuée par XPSpeak 4.1 sur les pics $U_{4f}^{5/2}$ et $U_{4f}^{7/2}$ observés sur les deux échantillons UO_2 . Le spectre expérimental et la soustraction de fond utilisée sont représentés en médaillon.

La position en énergie des pics est indiquée dans le tableau 4-1. L'énergie étant la même (l'incertitude sur l'énergie est de $0,2\text{ eV}$) pour les pics des deux échantillons, l'absence de

déplacement chimique reflète la conservation de l'état de surface après le recuit. Cette conclusion est cohérente avec les observations précédentes sur la bande de valence.

De plus, par comparaison avec les positions en énergie du tableau 3-6 (cf. chap. 3), la composition de l'oxyde de surface semble être proche de l'état U_3O_8 .

Echantillon	$U_{4f}^{7/2}$	$U_{4f}^{5/2}$
UO_2 vierge	380,8 eV	391,8 eV
UO_2 implanté puis recuit à 1200°C pendant 1 heure	380,9 eV	391,9 eV

Tableau 4-1 : Energie de liaison des orbitales U_{4f} d'un échantillon UO_2 vierge et d'un échantillon UO_2 implanté en ^{37}Cl et recuit à 1200 °C pendant 1 heure.

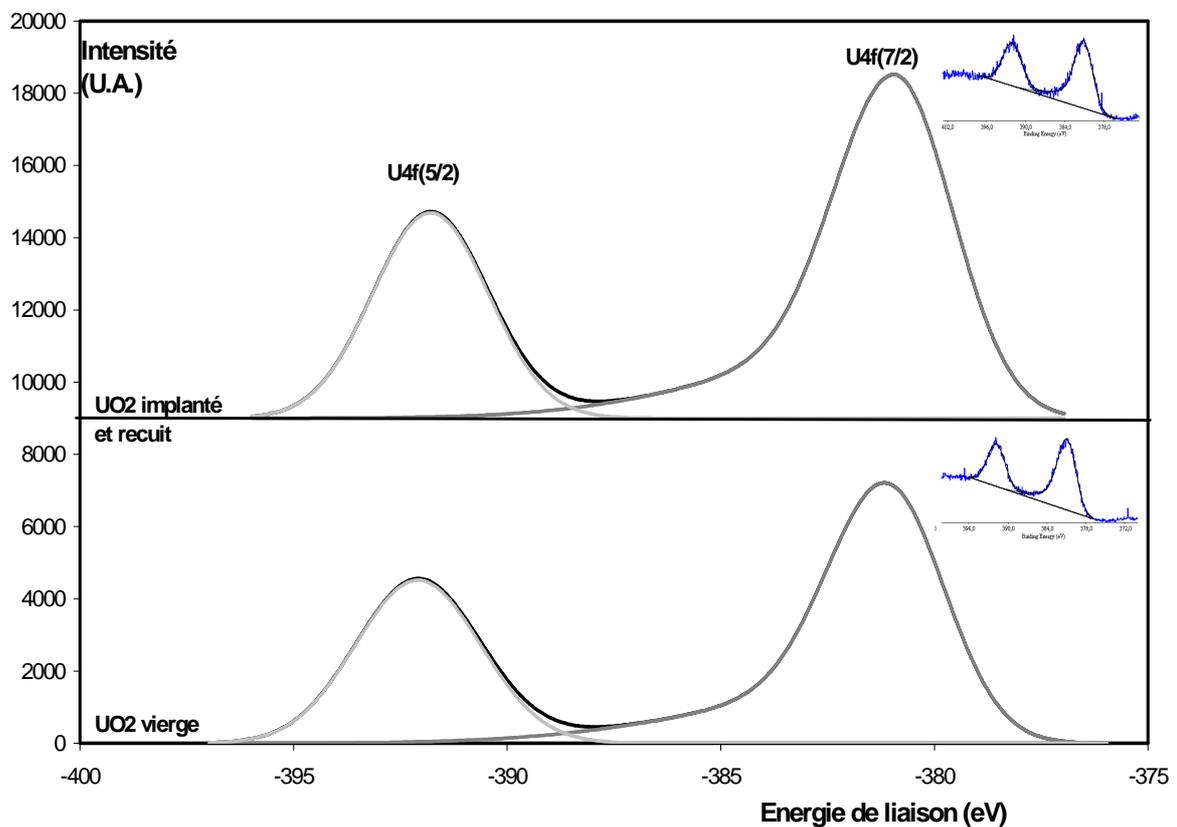


Figure 4-3 : Représentation de la déconvolution réalisée par XPSpeak 4.1 des pics $U_{4f}^{5/2}$ et $U_{4f}^{7/2}$ issus des spectres représentatifs de l'échantillon UO_2 vierge et de l'échantillon UO_2 recuit à 1200°C pendant 1 h. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon

I.2 Conclusion

La comparaison des spectres de la bande de valence et du doublet U_{4f} des échantillons vierges et implantés puis recuits n'indique pas d'évolution notable entre les deux. Nous pouvons donc en conclure que le recuit thermique à 1200 °C n'entraîne pas d'évolution de la stœchiométrie de la surface.

Cet état de surface semble être proche d'un état U_3O_8 par comparaison avec les travaux effectués par S. Guilbert [GUILBERT-00]. L'hypothèse la plus probable pour l'oxyde de surface de nos échantillons est U_3O_7 . Cet oxyde se forme facilement à l'air pour des températures inférieures à 200 °C et est probablement limité aux premiers nanomètres de nos échantillons.

De nombreux auteurs, dont Labrim *et al.* [LABRIM-05] ont observé une telle oxydation de surface sur des échantillons UO_2 semblables (polycristallins, de rayon et d'épaisseur similaires) alors que la matrice restait quasi-stœchiométrique. Après abrasion sur quelques nanomètres, il a pu être observé (par polarographie) que le rapport O/U avait environ pour valeur 2,005 (valeur du fabricant des pastilles d' UO_2). Nous ferons donc l'hypothèse que, dans la zone du chlore implanté, l'oxyde de nos échantillons est UO_{2+x} avec $x = 0,005$.

Le protocole établi permet donc de garantir que les recuits thermiques n'induisent pas de modification de la stœchiométrie de départ. L'étude de diffusion du chlore s'effectue ainsi dans un matériau n'évoluant pas avec les recuits thermiques.

II/ Théorie de la diffusion

La diffusion est, par définition, une redistribution des particules sous l'effet de l'agitation thermique. En présence d'un moteur comme un gradient de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$, un flux de particules s'établit proportionnellement à ce gradient. Le facteur de proportionnalité, qui est appelé D (pour coefficient de diffusion), est caractéristique de combinaisons de la particule qui diffuse avec les constituants de la matrice (que ce soit les défauts ou les atomes constitutifs de la matrice). Ce coefficient de diffusion D se définit alors par l'équation générale d'un flux de particules se déplaçant à travers un plan (généralement pris unitaire). Cette équation est également connue sous le nom de 1^{ère} loi de Fick (4.1).

$$J(x, t) = - D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (4.1)$$

Avec : **J(x,t)** le flux de particules,

D le coefficient de diffusion (en $m^2 \cdot s^{-1}$) supposé constant par rapport au temps, à la concentration et à la position de la particule,

C(x,t) la concentration de la particule exprimée en pourcentage atomique à une profondeur x et à un temps t.

Le signe «-» de l'équation traduit simplement le fait que la diffusion a lieu depuis les zones à fortes concentration vers les zones à faibles concentrations.

Par un bilan de matière (non présenté ici)[**PHILIBERT-85**], il est possible de déterminer l'équation de conservation (4.2) qui traduit l'évolution temporelle de la concentration des particules.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (4.2)$$

En combinant (4.1) et (4.2), nous déterminons alors l'équation (4.3) aussi connue sous le nom de 2^{ème} loi de Fick.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

Cette équation n'est cependant valable que pour des conditions restrictives qui sont rarement réunies dans les études de diffusion dans les solides. Afin d'ajuster au mieux les modèles aux profils expérimentaux, il est parfois nécessaire d'ajouter, à l'équation (4.3), d'autres termes qui traduisent l'effet de forces d'entraînement supplémentaires.

Par exemple, un gradient de charges électriques peut entraîner l'écoulement des particules dans une direction donnée. Sous l'effet de cette force, les atomes se déplacent dans la direction x (dans l'hypothèse d'un modèle unidirectionnel) avec une vitesse $\langle v \rangle$. Ce terme se superpose alors à la diffusion et se traduit par le décalage des profils dans le sens de la vitesse $\langle v_x \rangle$. Ce terme ajouté à la relation (4.3) conduit à la relation (4.4).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \langle v_x \rangle \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (4.4)$$

Un terme de perte peut également se superposer aux deux phénomènes précédents. Il traduit le relâchement de l'espèce considérée, à une vitesse k supposée constante. Ce terme de perte est directement proportionnel à la concentration de l'espèce.

On obtient, au final, l'équation de transport générale décrite par la relation (4.5).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \langle v_x \rangle \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - k \cdot C(x,t) \quad (4.5)$$

Avec :

- $C(x,t)$, la concentration élémentaire,
- D , le coefficient de diffusion apparent (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- $\langle v \rangle$, la moyenne de la vitesse de transport ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),
- k , constante caractéristique de la cinétique de perte (en s^{-1})

Chacun des trois paramètres D , $\langle v \rangle$ et k traduit un phénomène physique qui peut être observé expérimentalement de manière simple. Une représentation schématique de chacun de ces phénomènes physiques est donnée sur la figure 4-4 en prenant comme hypothèse de départ que la distribution élémentaire dans la matrice suit une distribution gaussienne (ou quasi-gaussienne) :

- la **diffusion** (Fig. 4-4 (a)) se traduit par un élargissement de la gaussienne de départ avec une conservation de l'aire (donc de la concentration élémentaire),
- le **transport** élémentaire (Fig. 4-4 (b)) se traduit par un déplacement de tout le profil initial en direction de la force responsable de ce transport.
- la **perte** (Fig. 4-4 (c)) se traduit par une diminution de l'aire de la gaussienne.

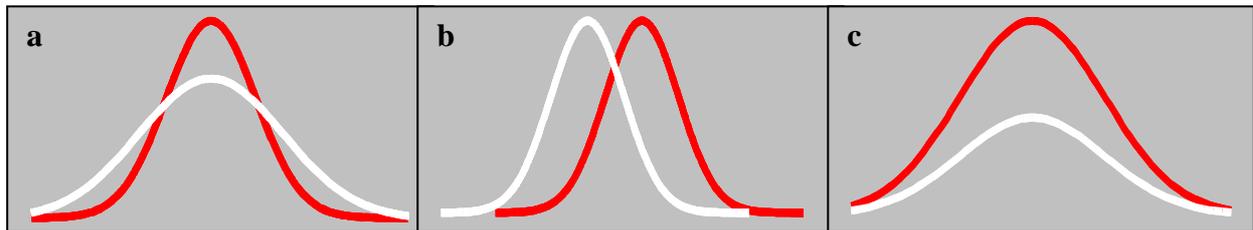


Figure 4-4 : Caractérisation des phénomènes de diffusion. Le tracé foncé représente la courbe initiale et la courbe en blanc le profil final. a – Diffusion pure (aires égales) ; b – transport pur (aires égales) et c – perte (aires différentes)

III. Choix des conditions expérimentales : étude préliminaire

Cette partie a pour but de justifier le choix des conditions d'implantation employées lors de notre étude sur la diffusion thermique du chlore dans UO_2 . Les deux paramètres étudiés dans cette partie sont l'énergie et la dose d'implantation.

A titre de comparaison, nous présentons en premier lieu les résultats de l'étude thermique faite par Hocking *et al.* [HOCKING-01] sur la diffusion thermique de l'iode dans UO_2 . Ces expériences ont servi de point de départ à notre étude.

III.1 Etude de la diffusion thermique de l'iode dans UO_2

Hocking *et al.* ont implanté des ions ^{127}I dans des pastilles UO_2 polycristallin à une dose de 10^{13} at.cm⁻² pour une énergie de 900 keV (correspondant à un R_p d'environ 150 nm). Les échantillons ont ensuite été recuits à 1650 °C pour des durées allant de 2,5 heures à 24,5 heures. L'analyse de ces échantillons a été réalisée par SIMS et la conversion des spectres bruts en profils de concentration a été réalisée selon le protocole décrit précédemment (*cf. chap. 3*).

Les résultats de cette expérience sont indiqués sur la figure 4-5. La concentration locale des ions ^{127}I collectés par SIMS est indiquée en at.cm⁻³ et l'auteur indique l'aire de chaque profil (en at.cm⁻²) pour mettre en évidence la perte d'iode en fonction du temps de recuit.

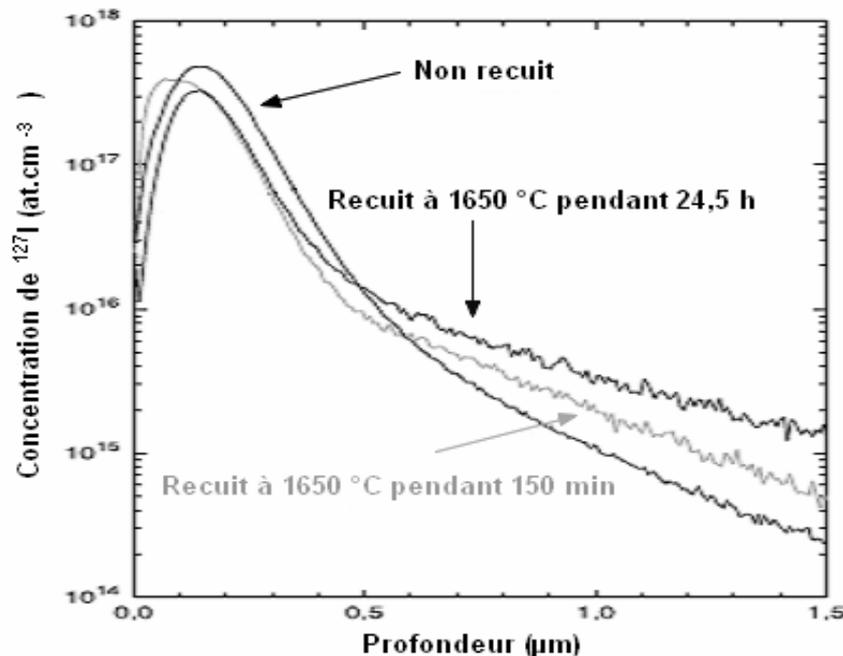


Figure 4-5 : Profils de concentration de ^{127}I implanté dans UO_2 (dose de 10^{13} at.cm⁻² pour un R_p de 150 nm) et recuits à 1650 °C [HOCKING-01]

La figure 4-5 présente trois phénomènes différents identifiés par Hocking comme étant :

- la diffusion de l'iode vers l'intérieur de la matrice, au vu du rehaussement du niveau de concentration en iode de la traîne du profil (on appelle traîne, la partie du profil

correspondant à des concentrations inférieures à 10^{16} at.cm⁻³). Le niveau de concentration de la traîne augmente en fonction de la durée du recuit,

- le piégeage de l'iode dans des défauts issus de l'implantation. Ceci est caractérisé par le non élargissement de la partie des profils correspondant à des concentrations supérieures à environ 10^{16} at.cm⁻³,
- un déplacement du profil vers la surface pour l'échantillon recuit pendant 150 minutes que les auteurs attribuent à un couplage défaut d'implantation / atome d'iode.

Les deux premières observations mettent en évidence un piégeage de l'iode pour des concentrations supérieures à 10^{16} at.cm⁻³ (soit environ 0,15 ppm atomique). Pour déterminer un coefficient de diffusion thermique, il s'avère nécessaire d'utiliser une dose d'implantation plus faible afin d'éviter le piégeage de l'impureté. Hocking *et al.* ont donc réalisé des expériences à la dose d'implantation de 10^{11} at.cm⁻² (correspondant à une concentration atomique d'environ 10^{-2} ppm au maximum du profil).

Le résultat des analyses SIMS est présenté sur la figure 4-6.

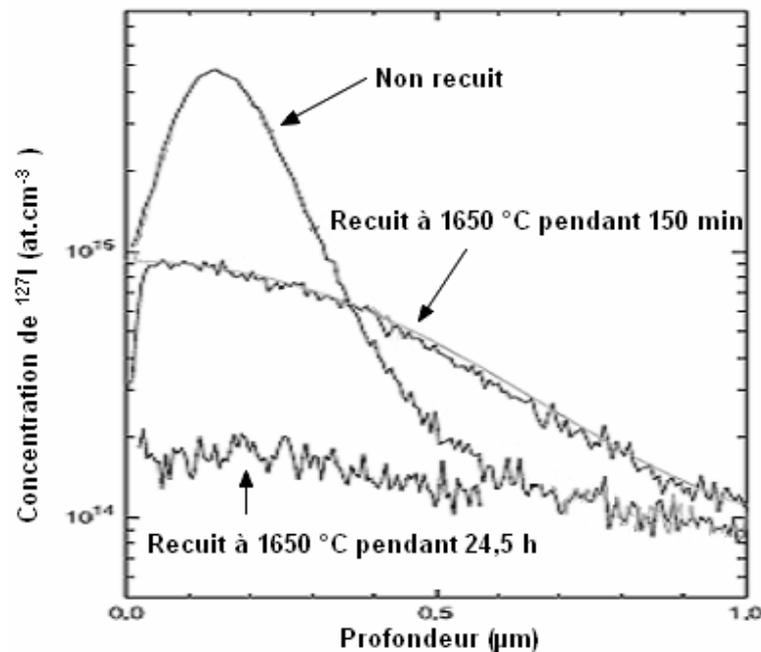


Figure 4-6 : Profils de concentration de ^{127}I implanté dans UO_2 (10^{11} at.cm⁻² à 150 nm) et recuits à 1400 °C et à 1650 °C [HOCKING-01]

Le profil de concentration de l'iode correspondant à l'échantillon recuit à 1650 °C pendant 24,5 heures indique un relâchement de l'iode sans aucun piégeage. Le recuit à 1650 °C pendant 2,5 heures permet aux auteurs de déduire un coefficient de diffusion de l'iode dans UO_2 de 5×10^{-14} cm².s⁻¹.

En conclusion, cette étude montre l'importance d'étudier l'influence de la dose d'implantation sur la diffusion d'un élément avant d'en déduire des coefficients de diffusion. Contrairement à l'iode, le chlore est présent dans UO_2 en tant qu'impureté. Le choix des paramètres d'implantation se fera donc en fonction :

- 1) de la mesure de la concentration en chlore constitutif. La dose d'implantation en ^{37}Cl doit être choisie de manière à :
 - limiter un éventuel phénomène de piégeage,
 - ne pas « noyer » le signal du ^{37}Cl implanté dans celui du ^{37}Cl constitutif.

Ces deux valeurs déterminent au final un **intervalle de dose d'implantation** dans lequel il est pertinent d'étudier la diffusion

- 2) des artefacts pouvant résulter de la proximité de la surface : cet effet sera vérifié en étudiant l'influence de **l'énergie d'implantation** (donc de la profondeur).

Dans la suite, nous allons aborder successivement ces deux points.

III.2 Mesure du chlore constitutif

Pour cette étude, le ^{37}Cl a été implanté à une énergie de 270 keV (R_p à environ 150 nm) et pour une dose d'implantation de 10^{13} at.cm⁻². Le signal du ^{37}Cl (représentatif du chlore implanté) et celui du ^{35}Cl (représentatif du chlore constitutif) ont été analysés par SIMS. La figure 4-7 présente les signaux expérimentaux ^{35}Cl et ^{37}Cl ainsi que le profil simulé par SRIM du ^{37}Cl .

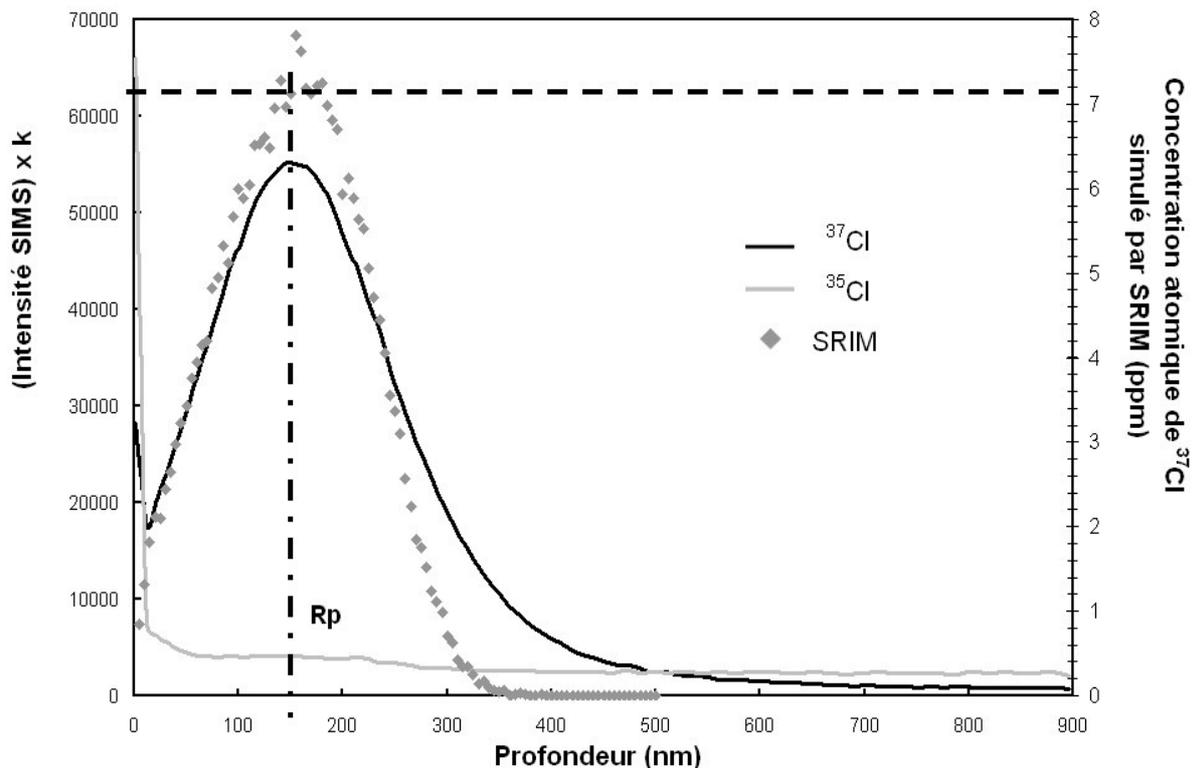


Figure 4-7 : Profils de concentration du ^{37}Cl implanté, du ^{35}Cl constitutif et du profil simulé par SRIM pour du ^{37}Cl implanté à 10^{13} at.cm⁻² à 270 keV

Par comparaison avec le profil SRIM (*cf. chap. 3*) on détermine une valeur de 6 ppm atomique au maximum du profil expérimental.

La figure 4-7 montre que le profil expérimental du ^{35}Cl et celui du ^{37}Cl s'interceptent à une profondeur d'environ 500 nm. A partir de cette profondeur, les signaux deviennent rapidement parallèles. L'écart entre ces deux signaux (d'un facteur 3 environ) démontre que le rapport isotopique naturel a été atteint et que ces signaux sont uniquement dus aux isotopes 35 et 37 du chlore constitutif. A une profondeur de 700 nm, le ^{35}Cl constitutif est à 0,3 ppm atomique. Au total, il y a donc 0,4 ppm de chlore provenant du chlore constitutif.

Il y a donc environ 0,1 ppm de ^{37}Cl provenant du chlore constitutif. Afin de pouvoir distinguer le profil de ^{37}Cl implanté par rapport au ^{37}Cl constitutif, il est nécessaire d'atteindre une concentration minimale de 1 ppm au maximum du profil d'implantation.

En conclusion, pour l'étude de la diffusion, en tenant compte de la perte éventuelle (diminution de l'aire du profil), la dose d'implantation choisie devra permettre d'obtenir une concentration atomique d'environ 6 ppm au maximum du profil.

III.3 Influence de la dose d'implantation

L'étude de l'influence de la dose d'implantation doit permettre de déterminer une valeur maximale pour l'étude de la diffusion thermique envisagée par la suite. La concentration en chlore doit être suffisamment basse pour éviter un éventuel piégeage.

Pour les expériences suivantes, nous avons implanté le ^{37}Cl à 270 keV ($R_p = 150$ nm) aux deux doses suivantes :

- 2×10^{12} at.cm⁻² (soit environ 1-2 ppm au R_p), ce qui correspond à la dose minimale d'implantation,
- 5×10^{15} at.cm⁻² (soit environ 3500 ppm au R_p).

Ces échantillons ont été recuits à 1100 °C pour des durées de 1, 2 et 4 heures. Les résultats de l'analyse SIMS sont présentés sur la figure 4-8 (pour les échantillons implantés à 2×10^{12} at.cm⁻²) et sur la figure 4-9 (pour les échantillons implantés à 5×10^{15} at.cm⁻²). Les observations sont les suivantes :

- un élargissement des gaussiennes observable seulement pour la dose d'implantation de 2×10^{12} at.cm⁻²,
- un pic de surface (localisé vers 30 nm sous la surface) qui croît avec le temps de recuit observable seulement pour la dose d'implantation de 2×10^{12} at.cm⁻²,
- une perte caractérisée par la diminution de l'aire sous les profils pour la dose d'implantation de 5×10^{15} at.cm⁻²,
- un transport de matière vers la surface pour les deux doses d'implantation.

L'élargissement des gaussiennes et le pic de surface ne sont pas observés pour la dose d'implantation de 5×10^{15} at.cm⁻² traduisant ainsi une différence de comportement du chlore entre les deux doses d'implantation.

L'absence d'élargissement des gaussiennes (ou alors peu prononcée sur la traîne des profils) montre que le phénomène de diffusion est masqué à trop forte fluence comme Hocking *et al.*

l'ont montré dans leurs travaux sur l'iode cités précédemment. Cependant, à l'inverse de l'iode, le chlore implanté à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ subit un transport en direction de la surface ainsi qu'un relâchement.

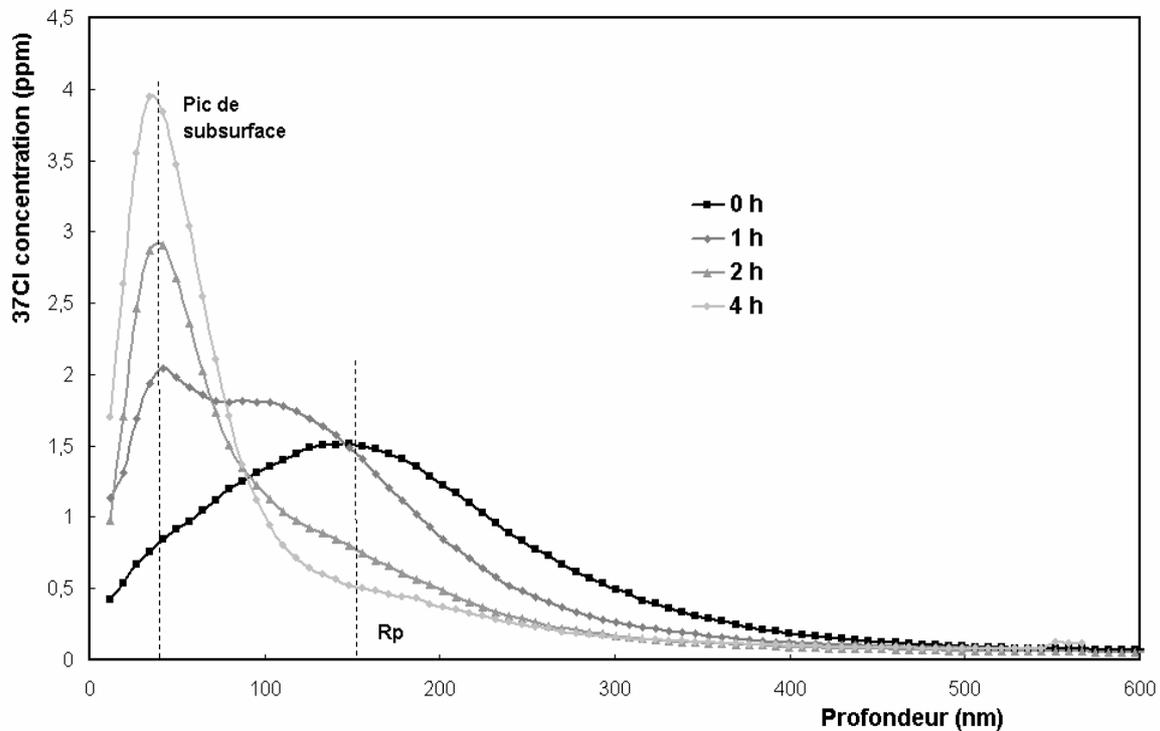


Figure 4-8 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté (270 keV pour une dose d'implantation de $2 \times 10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$) dans UO_2 pour des recuits à 1100°C de 1, 2 et 4 h

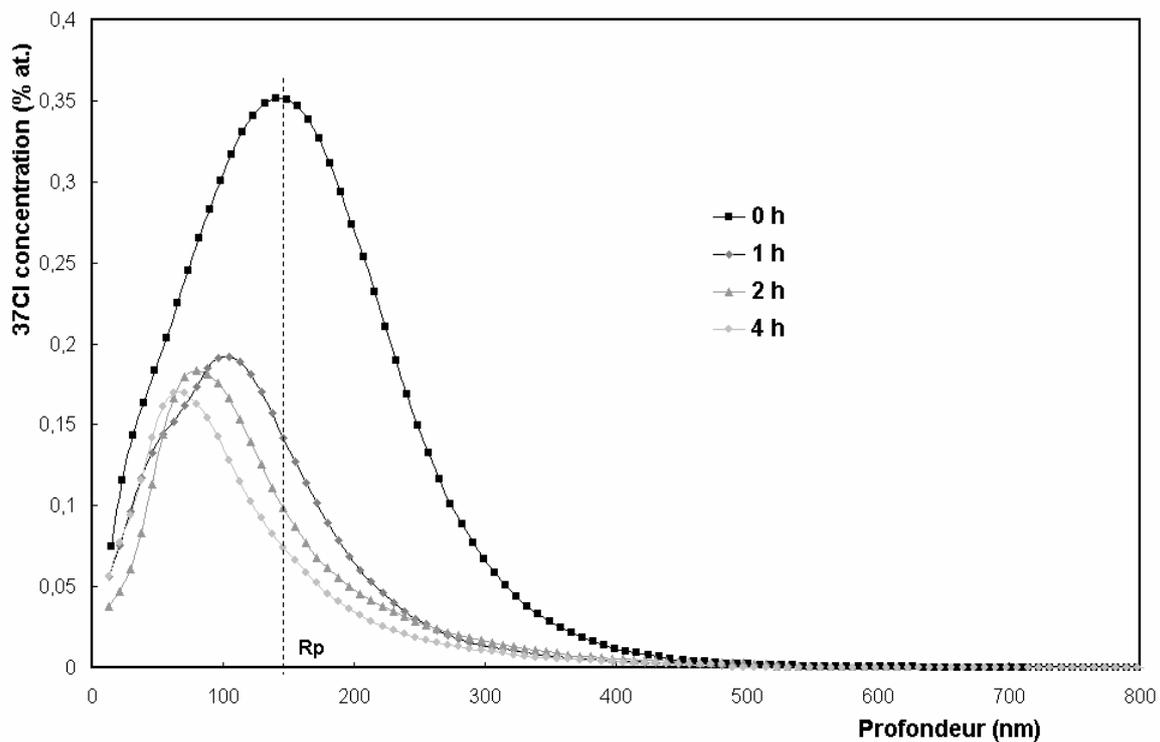


Figure 4-9 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté (270 keV pour une dose d'implantation de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$) dans UO_2 pour des recuits à 1100°C de 1, 2 et 4 h

De la même manière qu'Hocking, nous avons utilisé une échelle logarithmique pour représenter la concentration en chlore implanté afin de mettre en évidence une différence de comportement au niveau de la traîne des profils. La figure 4-10 présente donc les profils de concentration de ^{37}Cl implanté à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ avec une échelle semi-logarithmique en ordonnée. Les profils correspondant aux échantillons recuits présentent une traîne dont la concentration croît avec le temps de recuit. Cet effet est particulièrement visible pour des concentrations inférieures à 0,03 % (soit 300 ppm). Nous choisirons donc des doses d'implantation telles que la valeur au maximum du profil n'excède pas 300 ppm.

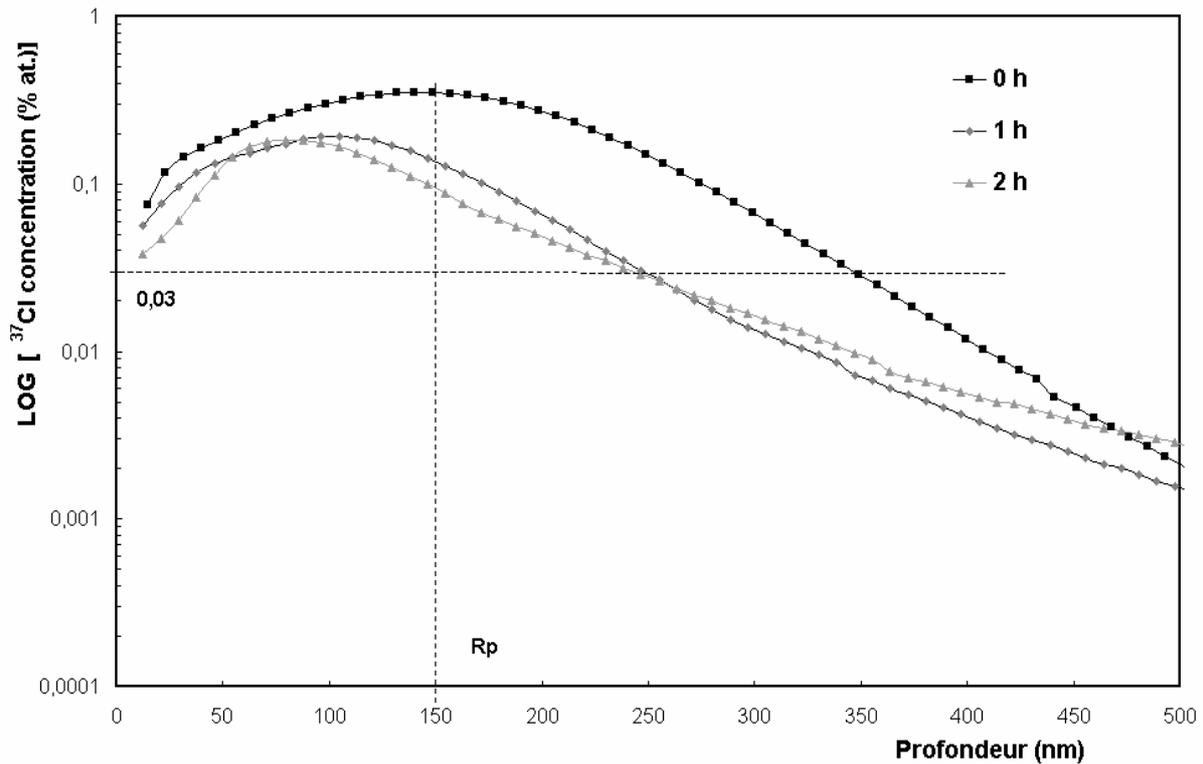


Figure 4-10 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté dans UO_2 (270 keV pour une dose d'implantation de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$) pour des recuits à $1100^\circ C$ de 1 et 2 h

Nous avons vu qu'au contraire de l'iode, le chlore est transporté vers la surface et qu'il est relâché pour les deux fluences présentées dans cette étude. Nous avons déterminé la perte de chlore par intégration des profils expérimentaux. La perte globale de chlore est définie par la relation (4.6)

$$\% \text{ perte de chlore} = \frac{\int_0^e c(x,0)dx - \int_0^e c(x,t)dx}{\int_0^e c(x,0)dx} \cdot 100 \quad (4.6)$$

De la même manière, nous définissons le gain de chlore dans le pic de surface par la relation (4.7).

$$\% \text{ gain de chlore} = \frac{\int_0^e c(x,t)dx - \int_0^e c(x,0)dx}{\int_0^e c(x,t)dx} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Avec : * $\int_0^e c(x,0)dx$: aire du profil de concentration de chlore initial (non recuit),

* $\int_0^e c(x,t)dx$: aire du profil de concentration du chlore dont l'échantillon a été recuit après un temps t.

La borne supérieure d'intégration e vaut 600 nm pour le calcul de la perte de chlore (soit le profil entier) et 80 nm pour le calcul du gain de chlore (représentant la région du pic de surface).

Le tableau 4-2 présente les résultats des gains et des pertes calculées pour les différents échantillons implantés à 2×10^{12} at.cm⁻² et à 5×10^{15} at.cm⁻² et recuits à 1100 °C.

		<i>Temps de recuits à 1100 °C</i>		
		1 h	2 h	4 h
Perte totale (%)	2×10^{12} at.cm ⁻²	0	0	0
	5×10^{15} at.cm ⁻²	57	64	68
Gain dans le pic de surface (%)	2×10^{12} at.cm ⁻²	70	76	81
	5×10^{15} at.cm ⁻²	0	0	0

Tableau 4-2 : Perte globale et gain de chlore dans la région du pic de surface des échantillons implantés à 2×10^{12} at.cm⁻² et à 5×10^{15} at.cm⁻² puis recuits à 1100 °C pendant 1, 2 et 4 heures

Le tableau 4-2 confirme que, pour la dose d'implantation de 2×10^{12} at.cm⁻² à laquelle on observe un pic de surface, le chlore n'est pas relâché hors de l'échantillon. Le pic de surface correspond donc à une accumulation du chlore ayant migré vers la surface. Il est à noter que ce gain croît avec le temps de recuit.

Pour la dose d'implantation de 5×10^{15} at.cm⁻² pour laquelle aucun pic de surface n'est détecté, un relâchement rapide et important (autour de 50 %) est observé après seulement une heure de recuit. Les pertes successives moins importantes après 2 heures puis 4 heures de recuit montrent que le relâchement semble suivre une loi logarithmique.

Si on ne considère que le terme de perte de l'équation générale de transport (4.5), l'équation différentielle se réduit à (4.7).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -k \cdot C(x,t) \quad (4.7)$$

Soit $C(x,0)$ la concentration initiale de chlore. La résolution de l'équation (4.7) se traduit par la relation (4.8) :

$$\frac{C(x,t)}{C(x,0)} = \exp(-k \cdot t) \quad (4.8)$$

- Pour la dose d'implantation de 5×10^{15} at.cm⁻², le terme $\frac{C(x,t)}{C(x,0)} = (100 - \% \text{ Perte})$

représente le relâchement de chlore après un recuit à un temps t donné et k représente donc la constante de la cinétique de relâchement (en s⁻¹).

- Pour la dose d'implantation de 2×10^{12} at.cm⁻², nous considérons que le chlore s'accumulant en surface suit une loi similaire à celle traduisant le relâchement de chlore pour

5×10^{15} at.cm⁻², de sorte qu'on ait $\frac{C(x,t)}{C(x,0)} = (100 - \% \text{ Gain})$.

A partir de l'équation (4.8) et à partir de l'ajustement des points expérimentaux par un modèle logarithmique (figure 4-11), il est possible d'en déduire la valeur de la constante k pour la perte et le gain. Nous pouvons remarquer que les droites sont quasiment parallèles et possèdent donc une valeur de k assez proche. La vitesse est estimée, pour une température de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, à $3 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ pour l'accumulation de chlore en surface et à $4 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ pour le relâchement de chlore.

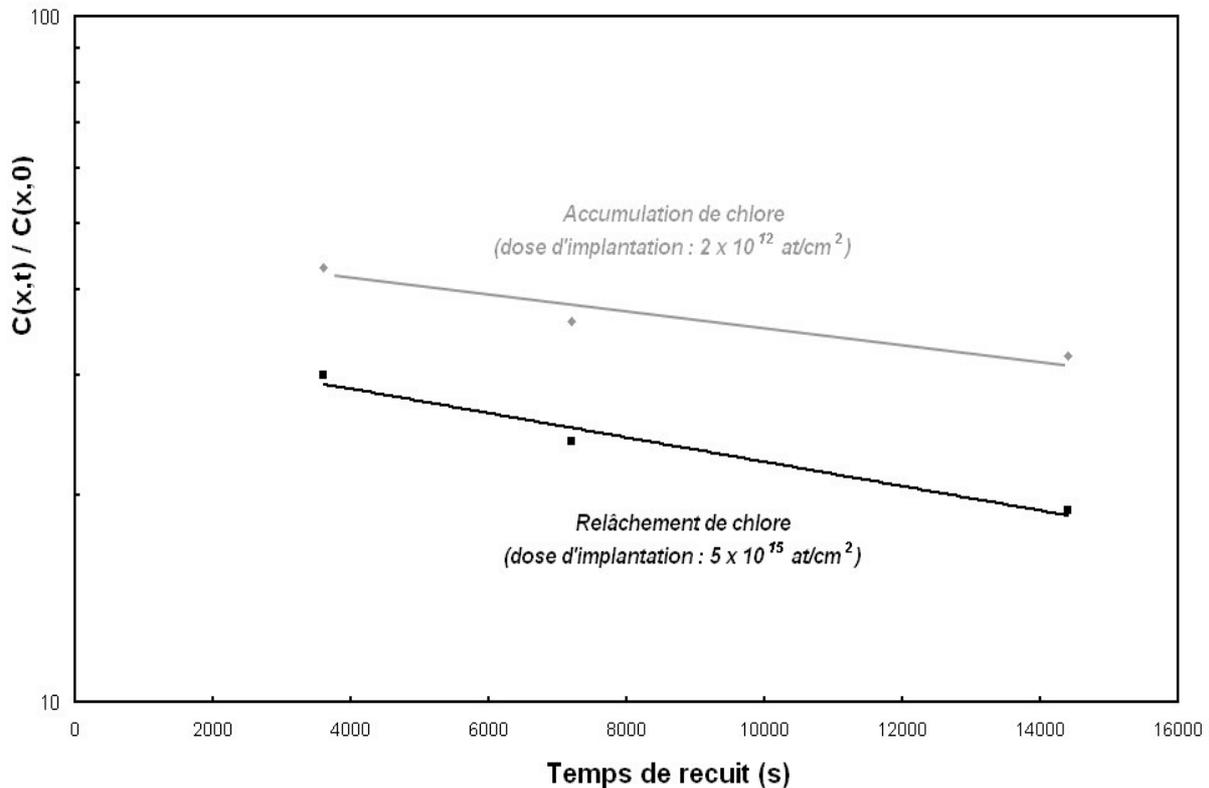


Figure 4-11 : Relâchement et gain (dans le pic de surface) en chlore observés sur les échantillons implantés à $5 \times 10^{15}\text{ at.cm}^{-2}$ et à $2 \times 10^{12}\text{ at.cm}^{-2}$ (270 keV) et recuits à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1, 2 et 4 heures

III.4 Influence de la profondeur d'implantation

Afin de vérifier si les phénomènes de diffusion observés jusqu'alors n'étaient pas influencés par un effet de surface, nous avons implanté du ^{37}Cl à 800 keV (énergie maximale disponible sur l'implanteur de l'IPNL) et à une dose de $2 \times 10^{13}\text{ at.cm}^{-2}$ (ce qui correspond à environ 5-6 ppm en concentration atomique au Rp). Ces échantillons implantés en ^{37}Cl ont ensuite été recuits à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1, 2 et 4 heures. Le résultat de l'analyse SIMS est présenté sur la figure 4-12.

L'observation de ces profils confirme ce qui est observé pour les faibles doses d'implantations, à savoir la présence d'un pic proche de la surface (localisé à environ 30 nm sous la surface), un transport de matière vers la surface et un élargissement des profils.

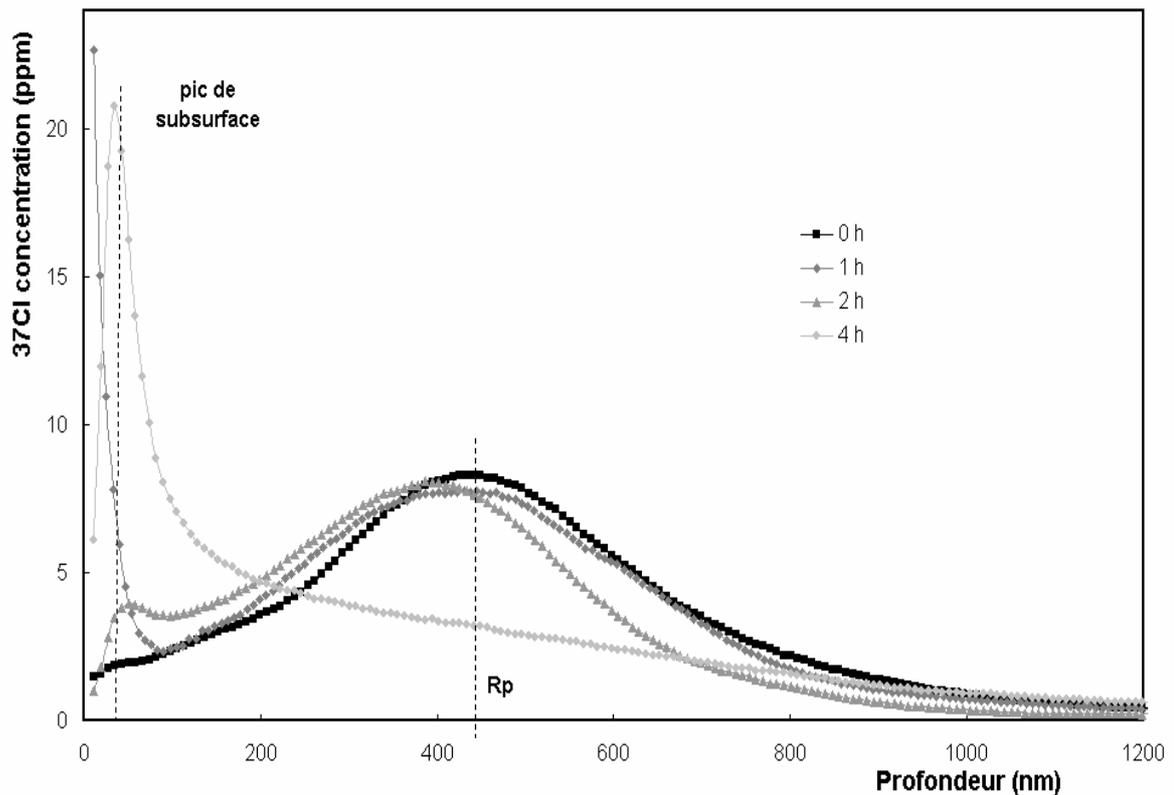


Figure 4-12 : Evolution du ^{37}Cl après un recuit à 1100°C pour une implantation initiale à 800 keV pour une dose d'implantation de $2 \times 10^{13}\text{ at.cm}^{-2}$

III.5 Conclusions

1°) Pour une même profondeur d'implantation, le chlore se comporte différemment suivant la dose implantée. Pour les faibles doses, le chlore s'accumule en surface de l'échantillon et à forte dose, le chlore est relâché de l'échantillon. Ces phénomènes se traduisent par une cinétique similaire dont la constante de vitesse a été évaluée à $3 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ pour des recuits à 1100°C .

2°) Pour une concentration locale d'environ 5-7 ppm au R_p , la proximité de la surface n'induit pas de modifications du comportement du chlore. On observe dans tous les cas :

- la présence d'un pic de surface qui croît avec la durée du recuit,
- un transport de la matière vers la surface,
- un élargissement des gaussiennes.

En conclusion, les paramètres d'implantation retenus pour l'étude de la diffusion thermique sont les suivants :

- énergie d'implantation : 270 keV (soit 150 nm),
- dose d'implantation : $10^{13}\text{ at.cm}^{-2}$ (soit environ 6-7 ppm au R_p) afin de pouvoir étudier le ^{35}Cl constitutif et le ^{37}Cl implanté.

IV. Résultats expérimentaux de la diffusion thermique

Pour étudier l'influence de la température (et donc la diffusion thermique), des échantillons UO_2 préalablement implantés en ^{37}Cl (10^{13} at.cm $^{-2}$; 270 keV) ont été recuits à 900, 1000, 1100 et 1200 °C. Les résultats des analyses effectuées par SIMS sur ces échantillons recuits seront présentés en deux groupes: 900 °C d'une part et 1000, 1100, 1200 °C d'autre part.

IV.1 Recuits effectués à 900 °C

Des recuits de 8 h, 20 h et 50 h ont été effectués à cette température. La seule évolution significative du profil tel qu'implanté n'étant observable qu'à partir du recuit de 50 h, la figure 4-13 présente uniquement le profil mesuré sur l'échantillon implanté et celui implanté puis recuit pendant 50 heures.

La seule évolution notable après 50 heures de recuit est la diminution globale de l'aire sous la gaussienne qui est caractéristique d'une perte de chlore. Celle-ci a été évaluée à environ 22 %.

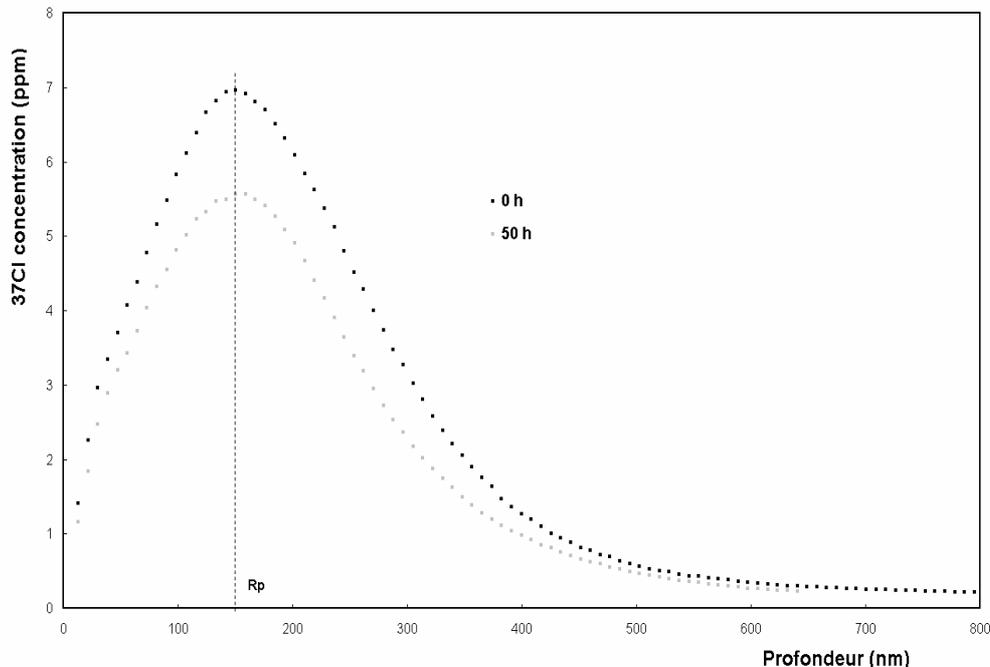


Figure 4-13 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté dans UO_2 (10^{13} at.cm $^{-2}$ à 270 keV) non recuit (0 h) et recuit à 900 °C pendant 50 heures.

IV.2 Recuits effectués à 1000 °C, 1100°C et 1200 °C

Des recuits à 1000 °C, 1100°C et 1200 °C ont été effectués sur les échantillons UO_2 implantés en ^{37}Cl puis recuits pendant des temps allant de 1 à 10 heures.

La figure 4-14 présente l'évolution des différents profils obtenus. Quatre observations peuvent être déduites à partir de l'évolution de ces différents profils :

- une diminution de l'aire sous les gaussiennes (comme pour le recuit à 900 °C),
- un déplacement global du profil vers la surface cohérent avec un transport de matière,
- un élargissement de la gaussienne caractéristique de la diffusion de chlore,
- l'apparition d'un pic de surface caractéristique d'un piégeage du chlore.

Afin d'évaluer l'effet des recuits, nous avons considéré deux zones dans les profils : le pic de surface et la partie « gaussienne ». De la même manière que précédemment (*cf. partie III.3*), nous avons calculé la perte globale et le gain de chlore sous le pic de surface. De plus, nous avons également calculé la perte de chlore sous la partie « gaussienne ». Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4-3.

	1000°C / 8h	1100°C / 1h	1100°C / 5h	1200 °C / 1h
Perte globale (%)	1	0	1	32
Gain sous le pic (%)	43	16	64	*

Tableau 4-3 : Perte globale des spectres recuits à 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C par rapport aux spectres de référence non recuits. * indique des valeurs non renseignées

IV.3 Conclusions

1°) Nous n'observons aucun élargissement pour un recuit à 900 °C au bout de 50 heures.

2°) A 1200 °C, tout le chlore est relâché de l'échantillon au bout de 10 heures

3°) A 1000 et 1100 °C, le chlore migre vers la surface sans relâchement.

Nous allons déterminer un coefficient de diffusion apparente et une vitesse de transport du chlore dans UO_2 à partir des échantillons recuits à 1000, 1100 et 1200 °C.

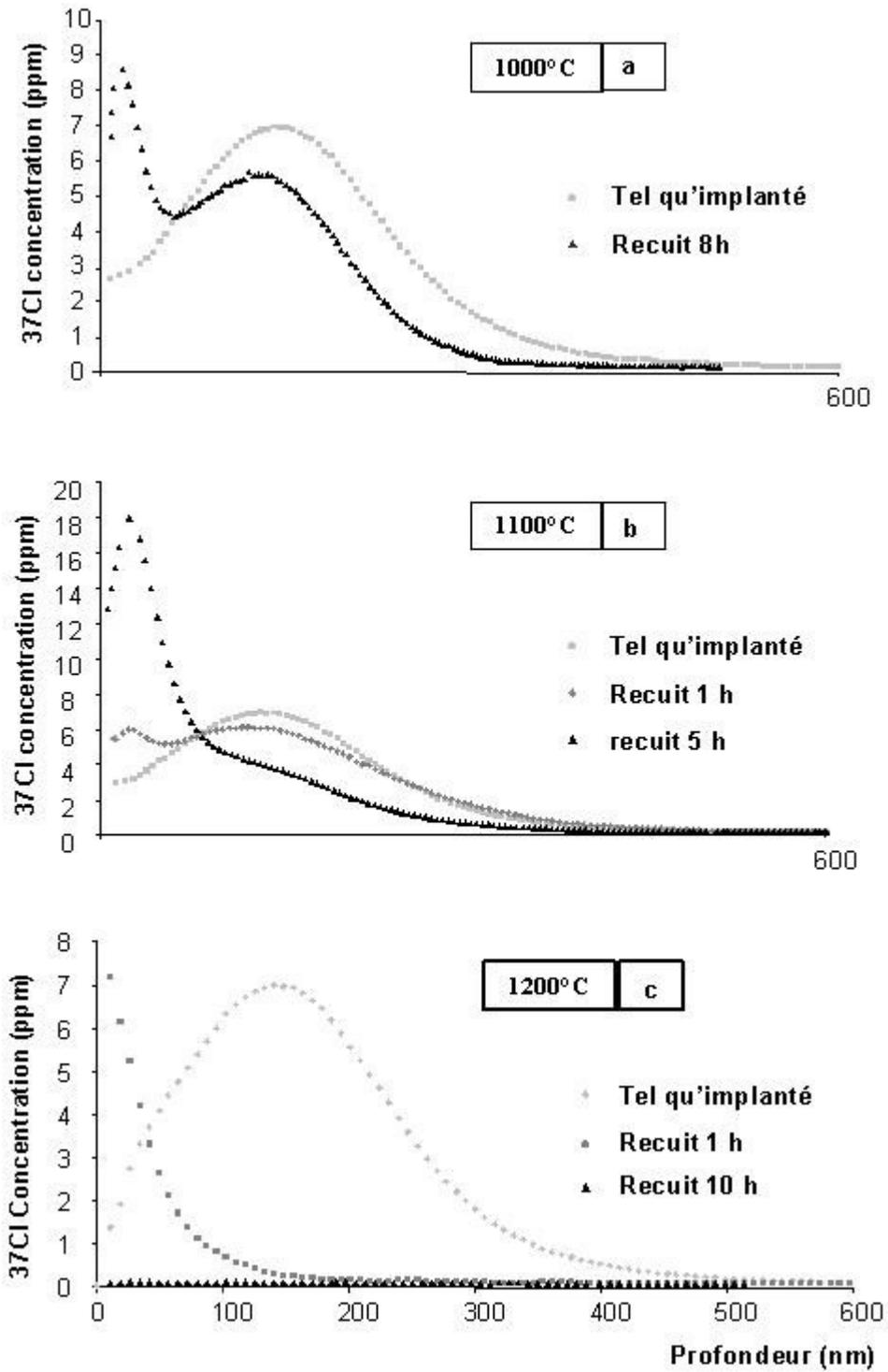


Figure 4-14 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté dans UO_2 (10^{13} at.cm $^{-2}$ à 270 keV) pour différents temps de recuit à 1000°C (a), 1100°C (b) et 1200 °C (c)

V. Modélisation de la diffusion thermique du chlore

D'après les observations tirées des résultats expérimentaux, l'ajustement d'un modèle théorique aux spectres expérimentaux présentés sur la figure 4-14 doit tenir compte des phénomènes physiques que sont la diffusion, le transport et la perte.

En plus de ces paramètres usuels, il faut tenir compte du pic de surface qui semble bloquer le relâchement du chlore hors de la matrice. La présence du pic de surface en plus de l'élargissement des profils semble suggérer un processus de diffusion en deux étapes.

Ce phénomène de diffusion en deux étapes a déjà été observé et décrit, notamment par Duvanov *et al.* [DUVANOV-00]. Ces auteurs ont étudié la diffusion à différentes températures du titane implanté dans l'alumine. Après implantation, l'analyse en RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) montre clairement une accumulation de surface. Une illustration de ces résultats est présentée sur la figure 4-15. Les auteurs ont pu déterminer un coefficient de diffusion apparente du titane dans l'alumine sans considérer le pic de surface. Nous allons étudier séparément ces deux parties du profil de la même manière.

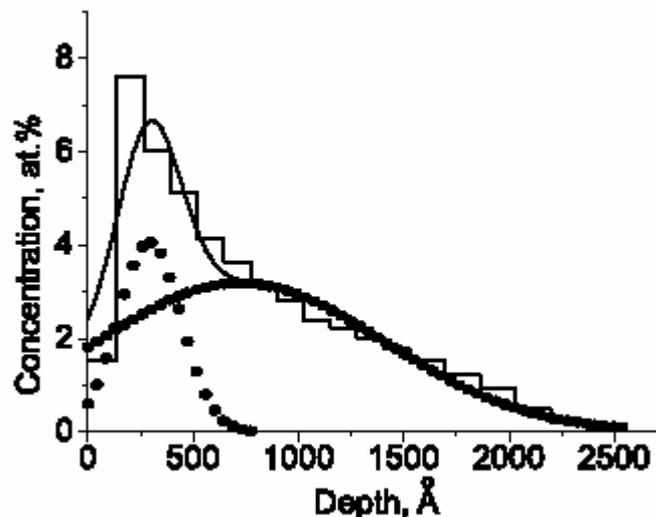


Figure 4-15 : Profils de concentration de Ti implanté dans Al_2O_3 (température d'implantation de $830\text{ }^\circ\text{C}$) [DUVANOV-00]

V.1 Modélisation du profil sans le pic de surface

Afin de prendre en compte les trois paramètres de diffusion, nous allons utiliser l'équation de générale transport (4.5) pour ajuster les courbes expérimentales. Cette équation différentielle est résolue de manière numérique par la sous-routine D03PCF/D03PCA de la librairie NAG [BERZINS-90] disponible au centre de calcul de l'IN2P3. Elle est intégrée sur l'intervalle d'espace $[0, \infty[$ et sur l'intervalle de temps $[0, t_{\max}]$ avec t_{\max} défini par l'utilisateur.

Un logiciel (écrit en Fortran) permet à l'utilisateur de fixer les conditions aux limites et les conditions initiales.

La condition initiale est : $C(x,0)$ représentant le profil tel qu'implanté.

Les conditions aux limites sont fixées de la manière suivante :

- la concentration de l'espèce à l'infini est nulle et indépendante du temps :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=\infty} = 0 \text{ (la pente du profil pour } x \rightarrow \infty \text{ est nulle)}$$

- la valeur de la concentration en surface de l'échantillon $C(0,t)$ est fixé par l'utilisateur

Nous avons choisi de délimiter la zone à modéliser au niveau du maximum du pic de surface (figure 4-16). Ainsi la valeur fixée par l'utilisateur $C(0,t)$ correspond à ce maximum.

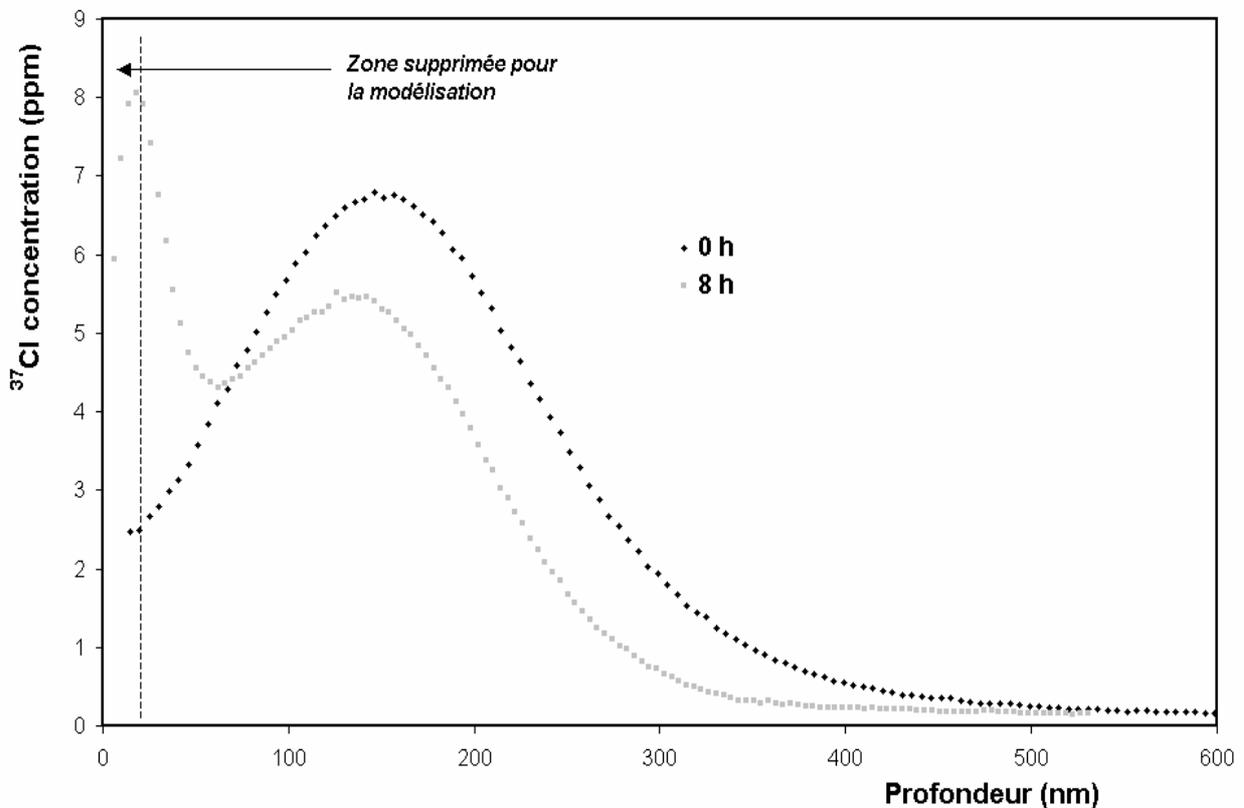


Figure 4-16 : Présentation de la zone d'intérêt pour la modélisation « classique » des résultats sur un échantillon tel qu'implanté à 270 keV et $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ et un échantillon implanté dans les mêmes conditions puis recuit à 1000 °C

Les conditions aux limites et la condition initiale ayant été définies, le programme permet d'ajuster manuellement les courbes expérimentales avec les 3 paramètres qui gouvernent l'équation (4.5) : D , $\langle v \rangle$ et k . Il est à noter que l'existence de k est un artefact de la modélisation. En effet, le profil étant coupé en surface, il apparaît donc une perte sur la partie du profil non coupée alors que nous avons montré dans la partie IV-2 que la perte globale est nulle.

Lorsqu'un jeu de ces trois paramètres permet un ajustement satisfaisant (trois exemples d'ajustement sont présentés sur la figure 4-17), les valeurs de ces paramètres sont retenues. La solution n'étant pas unique, plusieurs jeux de ces paramètres peuvent être obtenus.

Le tableau 4-4 présente la valeur moyenne calculée pour chaque paramètre ainsi que l'écart à la moyenne pour les trois températures (1000 °C, 1100 °C et 1200 °C).

	1000°C	1100 °C		1200°C
	8 h	1 h	5 h	1 h
D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$(1,2 \pm 0,2)$ $\times 10^{-16}$	$(1,6 \pm 0,3)$ $\times 10^{-15}$	$(2,8 \pm 0,9)$ $\times 10^{-15}$	(3 ± 2) $\times 10^{-14}$
$\langle v \rangle$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	$(8,3 \pm 0,3)$ $\times 10^{-11}$	$(4,4 \pm 0,4)$ $\times 10^{-10}$	$(3,9 \pm 0,9)$ $\times 10^{-10}$	(3 ± 2) $\times 10^{-10}$
k (s^{-1})	$(7,0 \pm 0,1)$ $\times 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,2)$ $\times 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,4)$ $\times 10^{-5}$	(8 ± 1) $\times 10^{-4}$

Tableau 4-4 : Valeurs des paramètres D , $\langle v \rangle$ et k permettant d'ajuster le modèle à chaque courbe expérimentale. * indique des valeurs non renseignées

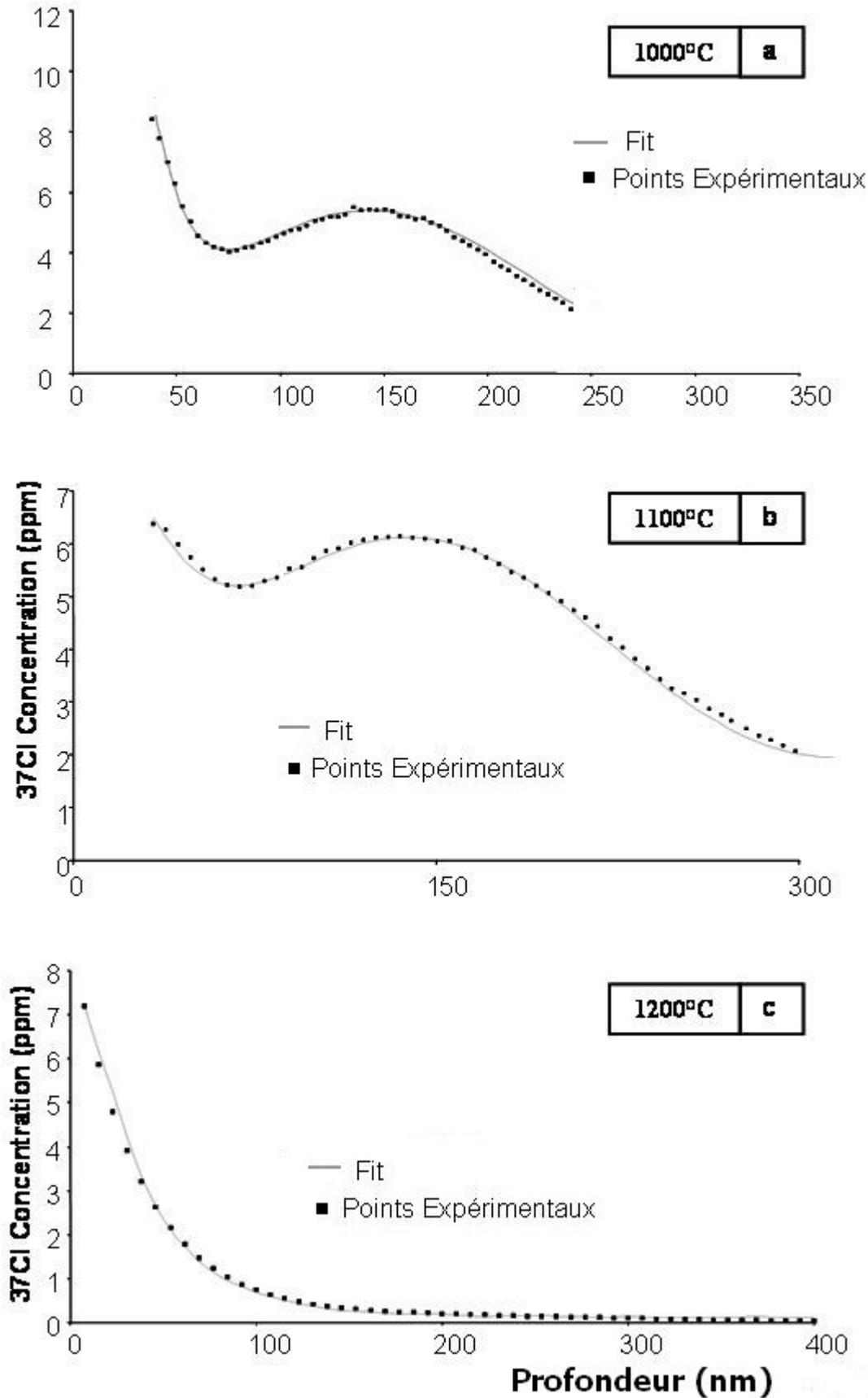


Figure 4-17 : Exemples d'ajustement du modèle théorique sur les courbes expérimentales des échantillons implantés à 270 keV pour une dose d'implantation de $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$

V.2 Discussion des résultats et comparaison avec la littérature

Cette partie s'attache à décrire et à discuter des valeurs des coefficients de diffusion obtenus dans le tableau 4-4.

Le chlore diffuse dès 1000°C , dans le temps des essais, et le coefficient de diffusion à cette température vaut $1,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A 1100°C , un coefficient de diffusion d'environ $2 \times 10^{-15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ a été mesuré. Par comparaison, Hocking *et al.* [HOCKING-01] ont déterminé, pour l'iode, un coefficient de diffusion de $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température de 1400°C . Cette comparaison met en évidence le caractère plus mobile du chlore.

A partir de la loi d'Arrhenius : $D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, il est possible de déterminer une énergie d'activation pour la diffusion thermique. L'incertitude sur la température étant de 10°C (*cf. chap. 3, p. 61*), l'incertitude associée à l'abscisse du diagramme d'Arrhenius (soit $1/T$) est donc de $\frac{10}{T^2}$. L'incertitude associée à $\ln(D)$ est donnée par $\frac{\Delta D}{D}$.

La droite d'Arrhenius et les barres d'erreur associées sont représentées sur la figure 4-18. Les droites extrêmes (ayant pour pentes a_1 et a_2) traduisent l'incertitude (graphique) de l'énergie d'activation. L'incertitude associée à l'énergie d'activation est alors $\frac{|a_1 - a_2|}{2}$. Nous obtenons ainsi comme valeur :

$$E_a = (4,3 \pm 0,5) \text{ eV}$$

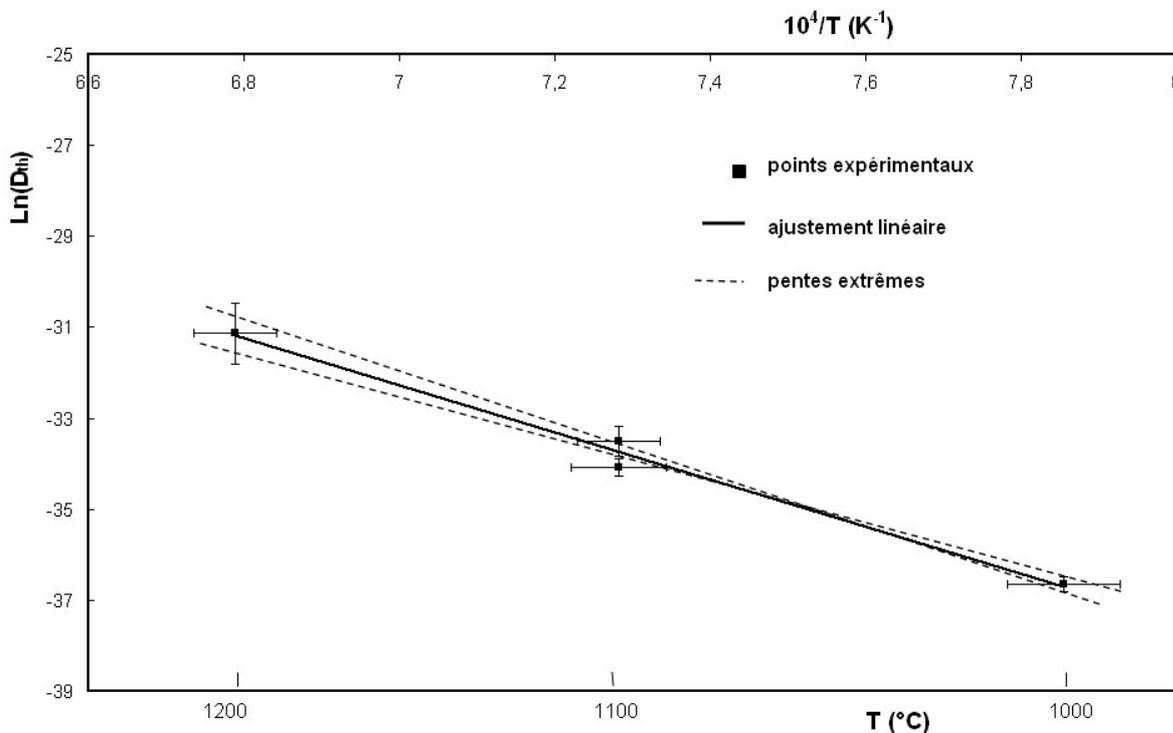


Figure 4-18 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion thermique du chlore dans UO_2

Nous avons comparé cette valeur de l'énergie d'activation à celle d'autres éléments comme les produits de fission : ^{137}Cs , de ^{131}I , de ^{132}Te , de ^{99}Mo (*cf. chap. 2, p. 48*) dans le tableau 4-5.

	^{137}Cs	^{131}I	^{132}Te	^{99}Mo	^{37}Cl
E_a (eV)	4,5	5,4	5,2	15,4	4,3

Tableau 4-5 : Energies d'activation de produits de fission et de ^{37}Cl

Nous observons que si l'énergie d'activation du chlore est assez proche de celle du césium notamment, elle reste la plus faible de ces éléments. Cette faible valeur associée à la migration du chlore dès 1000 °C traduisent sa forte mobilité dans UO_2 .

A partir de l'énergie d'activation et du coefficient pré-exponentiel D_0 ($49 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), il devient possible d'extrapoler les coefficients de diffusion du chlore pour des températures existant en conditions d'entreposage et de stockage. Le tableau 4-6 présente les coefficients de diffusion ainsi que le parcours L ($\approx \sqrt{D \cdot t}$) du chlore, du césium et de l'iode au bout de 100 ans à 100, 300 et 500 °C.

T (en °C)	atomes d'iode		atomes de césium		atomes de chlore	
	[PRUSSIN-88]		[PRUSSIN-88]		Ce travail	
	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	L (cm)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	L (cm)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	L (cm)
100	10^{-73}	10^{-32}	10^{-64}	10^{-27}	10^{-57}	10^{-24}
300	10^{-47}	10^{-19}	10^{-43}	10^{-17}	10^{-36}	10^{-14}
500	10^{-35}	10^{-13}	10^{-32}	10^{-11}	10^{-27}	10^{-9}

Tableau 4-6 : Coefficients de diffusion extrapolés à des températures de stockage pour l'iode, le césium et le chlore dans UO_2 ainsi que le parcours associé au bout de 100 ans

L'iode est parmi l'un des produits de fission les plus volatils. Et pourtant, le tableau 4-6 montre que son parcours dans UO_2 au bout de 100 ans à 500°C est de $10^{-5} \mu\text{m}$. L'atome de césium dans les mêmes conditions parcours environ 100 fois plus de distance. Le chlore qui a une énergie d'activation assez proche du césium migre environ 100 fois plus vite que le césium. Cependant, les valeurs restent très faibles, puisque le parcours du chlore après 100 ans à 100 °C n'est que de $10^{-20} \mu\text{m}$.

Un transport de chlore a également été identifié ainsi qu'une accumulation de surface. Ces phénomènes ont été observés pour chaque température que ce soit pour une dose d'implantation de $10^{13} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ ou bien pour une forte dose comme $5 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$. Il existe donc une force qui permet de transporter le chlore vers la surface. La source de cette force n'a pas été déterminée expérimentalement. Les hypothèses pouvant l'expliquer sont :

- une force coulombienne rendu possible notamment car la structure UO_2 permet la conduction électronique. Les lacunes chargées présentes autorisent en effet un transport anionique dirigé vers la surface [WACHSMAN-04],
- une force provenant d'un gradient de lacunes (issues des défauts d'implantation) dont le moteur serait la surface agissant comme un puit de lacunes.

Avant de pouvoir discuter les mécanismes mis en jeu, nous avons mis en œuvre d'autres techniques de caractérisation : le SIMS en mode statique et la spectroscopie d'absorption X. Ce sont ces caractérisations que nous présentons maintenant.

VI. Caractérisations complémentaires du chlore et de son environnement

Le SIMS en mode statique permet d'étudier la répartition de chlore dans les grains UO_2 avant et après recuits. La spectroscopie par absorption de rayons X (XAS en anglais) permet d'étudier la spéciation du chlore ainsi que son environnement structural avant et après recuits thermiques.

VI.1 Analyse de la répartition élémentaire du chlore dans UO_2 par SIMS

L'analyse SIMS, en mode statique, a été utilisée pour faire des images ioniques successives sur :

- un échantillon UO_2 tel qu'implanté (270 keV et 10^{13} at.cm⁻²). Une image ionique a été effectuée au sommet du profil implanté pour sonder la répartition initiale de chlore avant les recuits thermiques,
- un échantillon UO_2 implanté en chlore (270 keV et 10^{13} at.cm⁻²) puis recuit à 1100 °C pendant 5 heures. Deux images ioniques ont été effectuées pour sonder la répartition de chlore après ce recuit à une profondeur proche du maximum du pic de surface.

La figure 4-19 indique approximativement la profondeur à laquelle les images ioniques ont été prises ainsi que les figures présentant ces résultats.

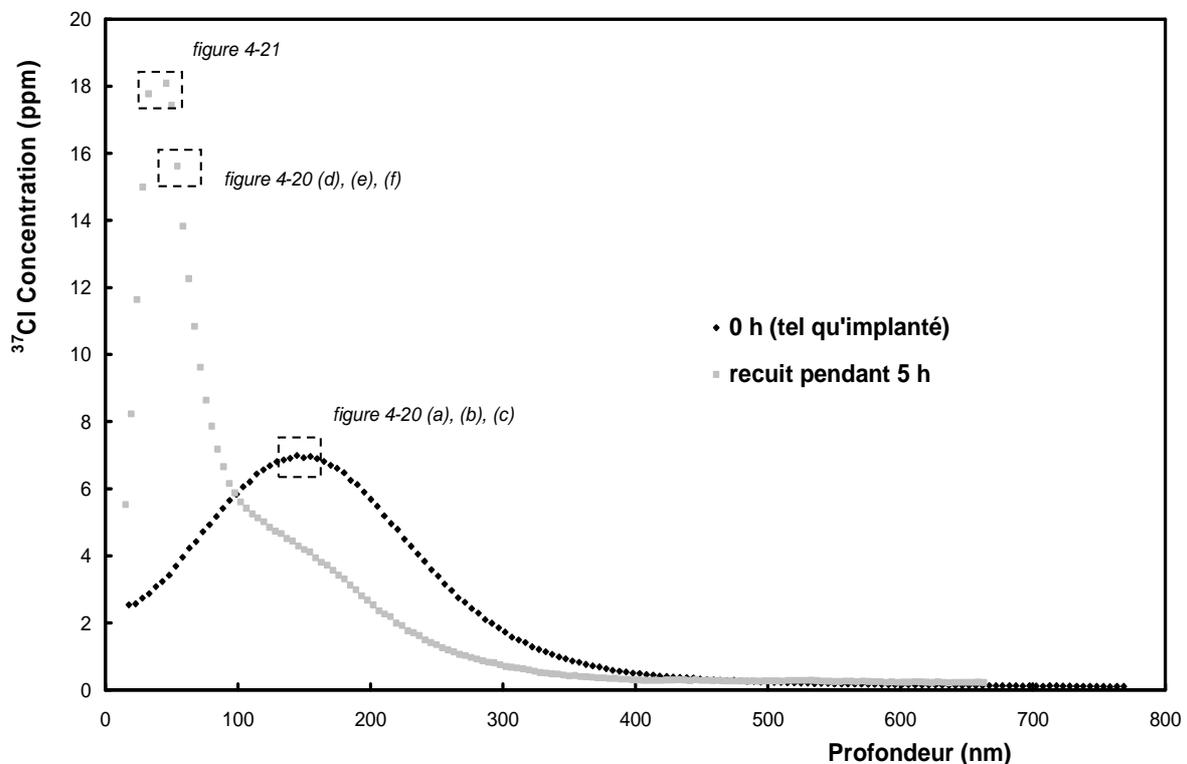


Figure 4-19 : Profils SIMS et indications des régions des photos ioniques sur deux échantillons UO_2 implantés en chlore (270 keV et 10^{13} at.cm⁻²) dont un qui a été recuit à 1100 °C pendant 5 heures

La figure 4-20 présente des images ioniques de la répartition élémentaire de ^{37}Cl (donc le chlore implanté), de chlore ^{35}Cl (donc le chlore constitutif) et de ^{254}UO qui est le signal polyatomique (pour voir les grains UO_2).

Les images 4-20 a, b et c permettent de voir la répartition de ^{35}Cl et de ^{37}Cl par rapport aux grains UO_2 sur l'échantillon non recuit (les images ont été prises au sommet du profil d'implantation)

Les images 4-20 d, e et f permettent de voir la répartition de ^{35}Cl et de ^{37}Cl par rapport aux grains UO_2 sur l'échantillon recuit pendant 5 heures (les images ont été prises vers le maximum du pic de surface observé sur le profil).

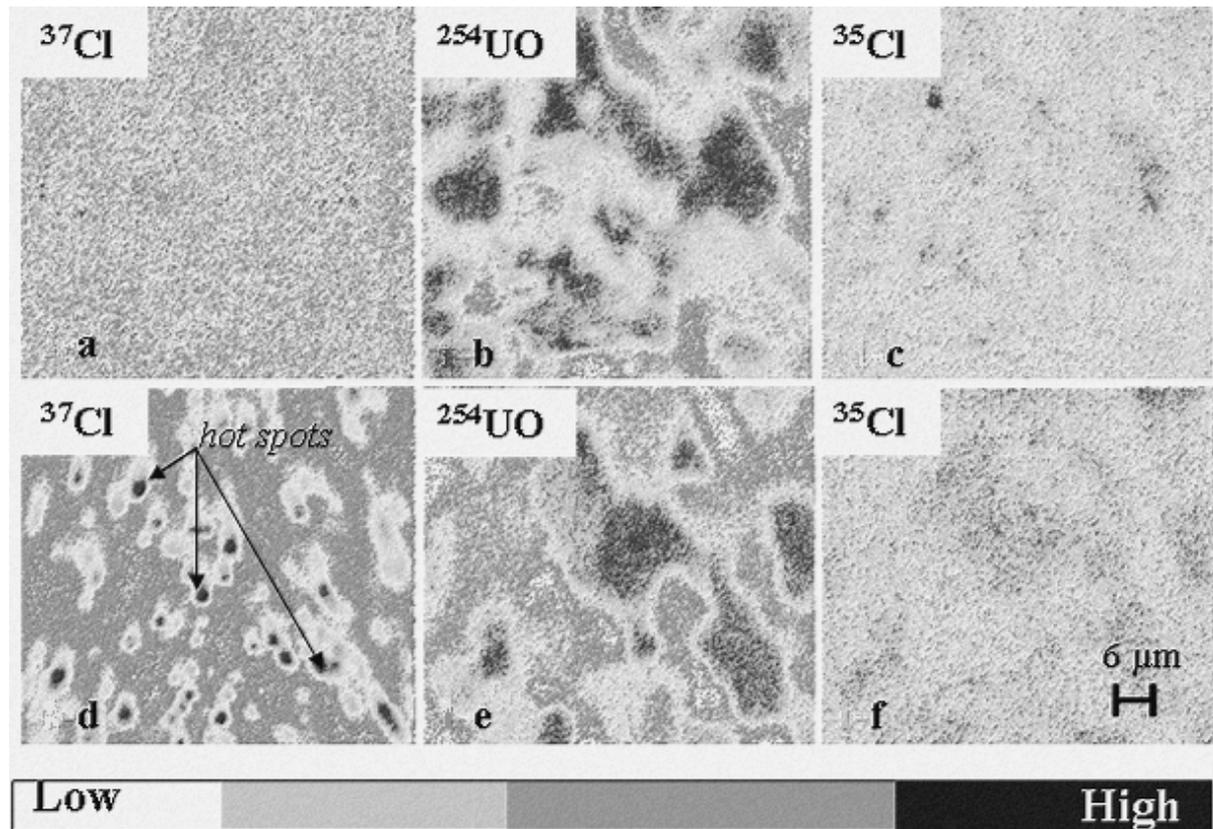


Figure 4-20 : Répartition de ^{35}Cl , ^{37}Cl et ^{254}UO d'un échantillon implanté en ^{37}Cl ($270\text{ keV} / 10^{13}\text{ at.cm}^{-2}$) non recuit (a, b et c) et d'un échantillon recuit à 1100 °C pendant 5 heures (d, e, f)

Les figures 4-20 a et c montrent que le chlore 35 et que le chlore 37 sont répartis homogènement. La figure 4-20 b permet de révéler les grains UO_2 (de couleur sombre).

Le recuit ne semble pas modifier la répartition du ^{35}Cl qui reste homogène d'après la figure 4-20 f. Si on compare les taches sombres des figures 4-20 e et f, on observe que le chlore est majoritairement réparti à l'intérieur des grains UO_2 . Par contre, la figure 4-20 d montre une répartition hétérogène du ^{37}Cl . Nous pouvons en effet distinguer des points chauds, c'est-à-dire des zones dans lesquelles la concentration de chlore est importante. Ces amas ont des tailles inférieures au micromètre. Lors de l'abrasion des échantillons par SIMS jusqu'à des profondeurs ne contenant plus d'amas, nous n'avons pas observé de flash intenses caractéristiques de la présence de bulles de gaz (Cl_2). Il semblerait donc que le chlore présent dans ces amas soit sous forme solide.

Nous en concluons que le recuit de 5 h à 1100 °C modifie la répartition initiale du chlore. Cette répartition hétérogène traduit l'accumulation du chlore en surface sous forme d'amas de taille micrométrique.

La figure 4-21 (b) montre la répartition du ^{37}Cl et ^{254}UO dans les grains UO_2 . Trois grains UO_2 ont été identifiés sur l'image 4-21 (b). Sur l'image 4-21 (a) correspondant au ^{37}Cl , on voit clairement que le chlore migre vers les joints de grains lors du recuit.

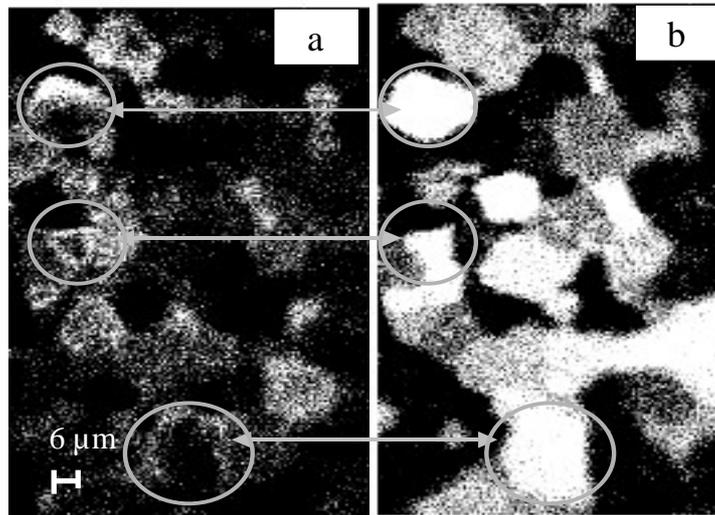


Figure 4-21 : Répartition élémentaire du ^{37}Cl (a) et de ^{254}UO (b) près de la surface d'un échantillon UO_2 recuit à 1100 °C pendant 5h.

VI.2 Etude de l'environnement structural du chlore par XAS

Cette étude menée par spectroscopie d'absorption X doit permettre de déterminer l'environnement structural du chlore constitutif, du chlore implanté et du chlore implanté puis recuit (identifiés précédemment par SIMS dans des amas). Nous avons analysé trois échantillons UO_2 :

- un échantillon UO_2 vierge (pour sonder le chlore constitutif),
- un échantillon UO_2 implanté en ^{37}Cl (360 keV à 10^{14} at.cm⁻² pour avoir une meilleure sensibilité),
- un échantillon UO_2 implanté comme précédemment en ^{37}Cl et recuit à 1100 °C pendant 5 heures pour lequel on a observé des amas de chlore

Il est important d'avoir, au préalable, repéré des zones d'intérêt. Nous avons donc en premier lieu étudié la distribution du chlore en réalisant des cartographies en mode fluorescence en se plaçant au-delà du seuil K du chlore.

VI.2.1 Répartition du chlore dans les échantillons UO_2

Nous avons utilisé un micro-faisceau et balayé une surface de $600 \times 600 \mu m^2$ par pas de la dimension du faisceau ($5 \times 10 \mu m^2$) et des temps d'acquisition de 2s par point.

Les cartographies (non présentées) effectuées sur l'échantillon vierge et sur l'échantillon implanté présentent une répartition de chlore homogène sur la surface analysée

en accord avec les résultats obtenus par SIMS. Un point au hasard sera donc choisi sur chaque cartographie des deux échantillons.

Sur la cartographie réalisée sur l'échantillon implanté et recuit (figure 4-22), on distingue des amas enrichis en chlore. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par SIMS qui avaient permis de mettre en évidence des amas enrichis en ^{37}Cl .

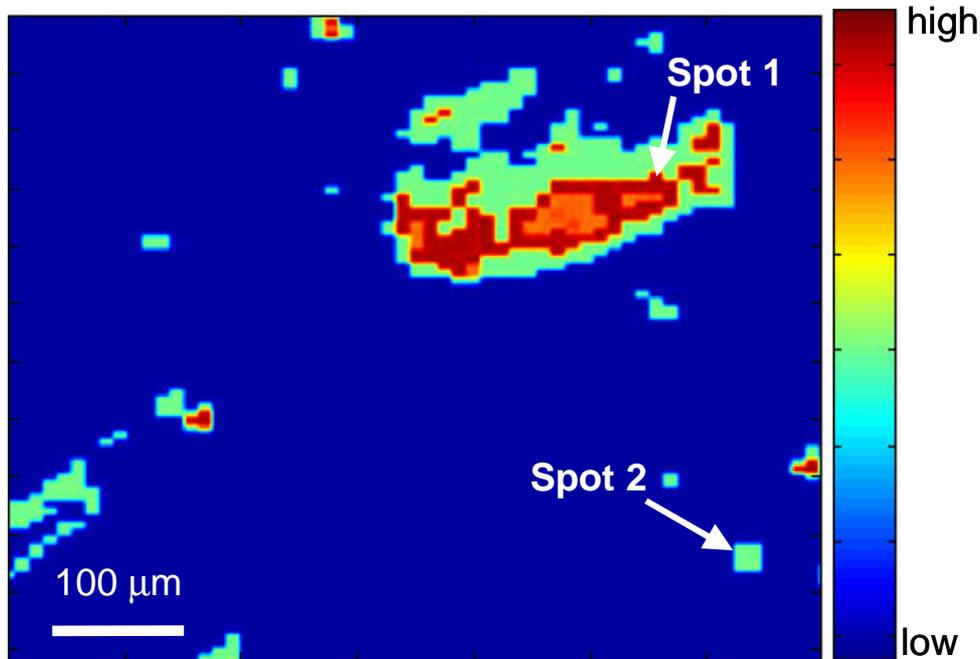


Figure 4-22 : Cartographie du chlore réalisée sur l'échantillon implanté puis recuit

Nous avons identifié deux spots nommés spot 1 et spot 2 correspondant respectivement à une zone enrichie en ^{37}Cl implanté et une zone comparativement très appauvrie en chlore.

VI.2.2 Spectres d'absorption X au seuil K du chlore

Nous avons effectué des spectres XAS sur les différentes références et sur les trois échantillons UO_2 .

a) Résultats sur les échantillons UO_2

Nous avons analysé l'échantillon vierge pour sonder le chlore constitutif. Etant donné la faible concentration de chlore constitutif, nous avons décidé d'acquérir une dizaine de spectres pour augmenter la statistique. Nous avons au préalable vérifié s'il pouvait y avoir une évolution du signal du chlore sous faisceau (comme cela a déjà été observé, notamment par Moujahid *et al.* [MOUJAHID-03]). La figure 4-23 présente 9 spectres successifs (20 minutes pour l'acquisition d'un spectre). Cette figure montre clairement une évolution du signal sous l'effet du faisceau. Au bout d'une heure d'analyse (ce qui correspond au 3^{ème} spectre), nous distinguons un doublet (2824,5 eV et 2827 eV) alors que le spectre initial ne présentait qu'un

seul pic (2827 eV). Un épaulement post-seuil est particulièrement visible sur le dernier spectre (position en énergie de 2832 eV).

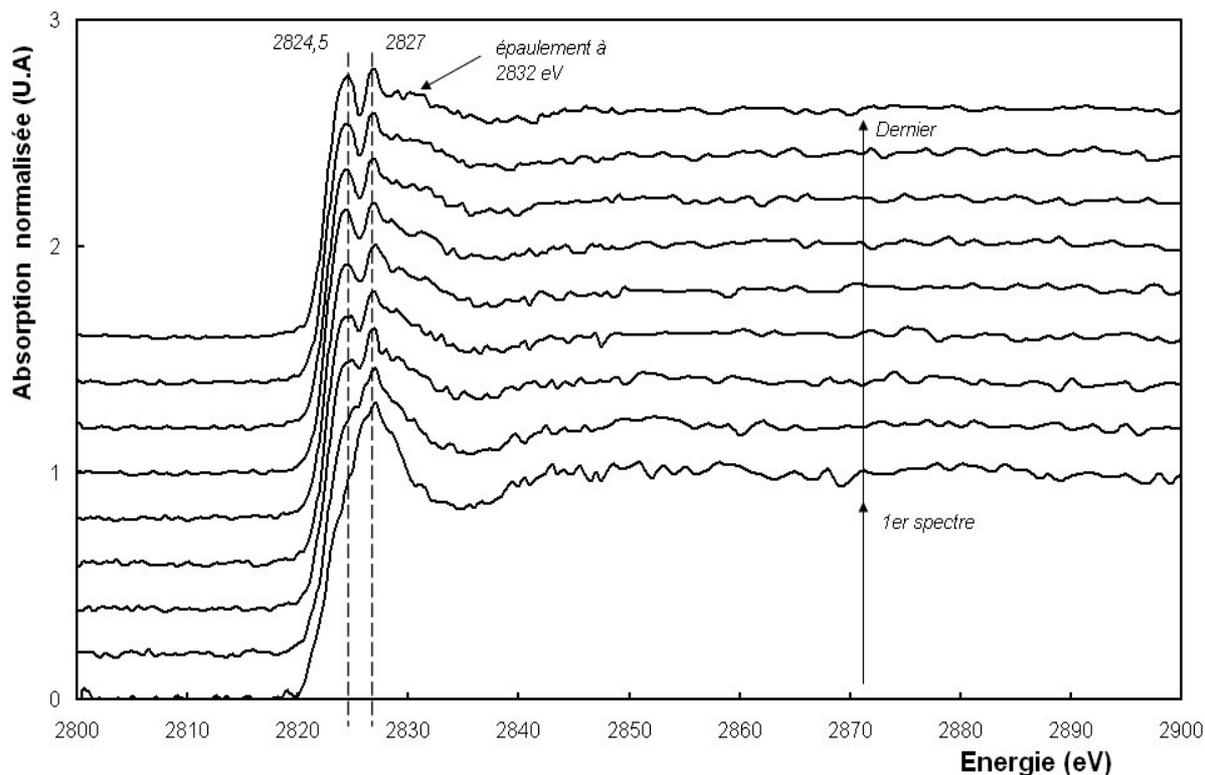


Figure 4-23 : Spectres XANES en fonction du temps de l'échantillon UO_2 vierge

Nous supposons par la suite que le 1^{er} spectre est celui qui se rapproche le plus du spectre correspondant au chlore constitutif (hypothèse réaliste puisque l'évolution est assez lente, la forme du spectre n'étant vraiment modifiée qu'au bout d'une heure d'acquisition).

Une telle évolution du signal du chlore sous le faisceau a également été observée sur le chlore présent dans les amas. Nous avons donc décidé de ne retenir que le premier spectre d'acquisition pour les interprétations ce qui ne permet pas d'avoir une statistique suffisante pour exploiter pleinement la partie EXAFS de façon fiable. Par la suite, nous ne présenterons que la partie qualifiée de XANES étendu et correspondant à 100 eV au-delà du seuil.

Nous présentons, dans la figure 4-24, une comparaison des premiers et derniers spectres du chlore constitutif et du chlore présent dans les amas.

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- le chlore constitutif et le chlore présent dans les amas présentent des premiers spectres XANES différents de par leur forme générale,
- un pré-pic peu intense est observable uniquement sur les spectres XANES du chlore présent dans les amas,
- l'évolution des spectres XANES du chlore constitutif et du chlore présent dans les amas est très différente.

Ces observations traduisent un environnement structural différent du chlore constitutif par rapport au chlore présent dans les amas.

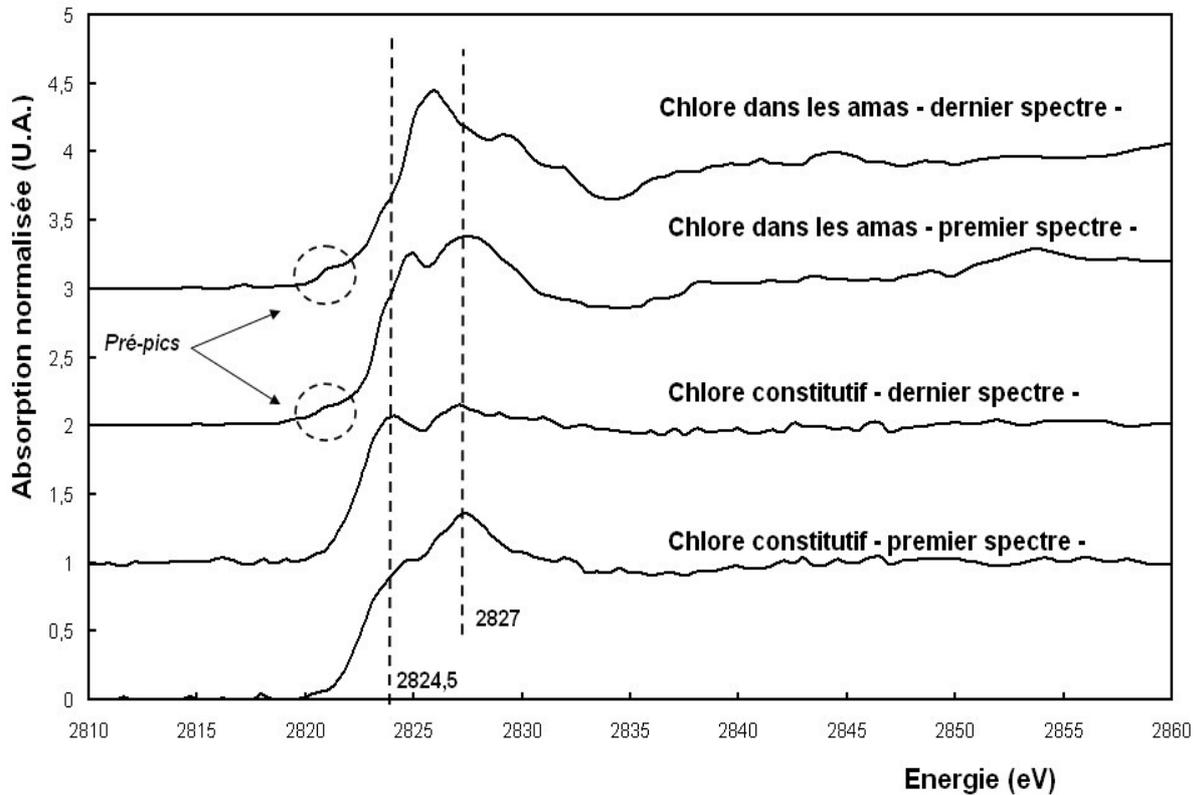


Figure 4-24 : Comparaison des différents spectres XANES obtenus au seuil K du chlore les échantillons UO_2

Nous avons ensuite analysé l'échantillon implanté en chlore (non représenté ici). Le spectre du chlore implanté est similaire au spectre du chlore constitutif. Le tableau 4-7 présentant la position en énergie des différents pics et du seuil E_0 de chaque spectre XAS étudié sur les échantillons UO_2 montre que le seuil et la position des pics du spectre XAS du chlore implanté sont comparables en tout point avec ceux du chlore constitutif.

	Pré-pic	E_0 (eV)	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic
1 ^{er} spectre du Cl constitutif	*	2822,5	*	2827
Dernier spectre du Cl constitutif	*	2822,5	2824,5	2827
Cl implanté	*	2822,5	2824,5	2827
1 ^{er} spectre des amas de chlore	2820,5	2823,5	2825	2827
Dernier spectre des amas de chlore	2820,5	2823,5	2826	*

Tableau 4-7 : Positions en énergie des différents pics, pré-pics et seuil (E_0) des spectres XANES des échantillons UO_2 . * signifie que le pic n'est pas assez intense pour être pris en compte (ou qu'il n'existe pas)

Le signal du chlore implanté provient d'une zone limitée à environ 450 nm alors que le parcours des rayons X dans UO_2 est d'environ 2 μm . Il y a donc une importante contribution du chlore constitutif qui « noie » le signal du chlore implanté.

b) Résultats sur les références

Cette partie présente la comparaison des spectres XAS du chlore présent dans les amas et du chlore constitutif avec des composés de références qui sont des chlorures et des oxychlorures d'uranium. Nous présentons également une discussion sur les degrés d'oxydation possibles du chlore dans UO_2 .

- Comparaison avec les références de chlorures et d'oxychlorures d'uranium

La figure 4-25 (a) présente la comparaison des spectres XANES du chlore constitutif, du chlore dans les amas et des chlorures d'uranium UCl_3 ($LaCl_3$ est un isostructural d' UCl_3) et UCl_4 . La figure 4-25 (b) présente la comparaison des spectres XANES du chlore constitutif, du chlore présent dans les amas et des oxychlorures d'uranium ($UOCl_3$, UO_2Cl , $U_2O_2Cl_5$ et $U_2O_4Cl_3$). Nous avons représenté dans le tableau 4-8 la position du seuil et des différents pics des échantillons à titre de comparaison.

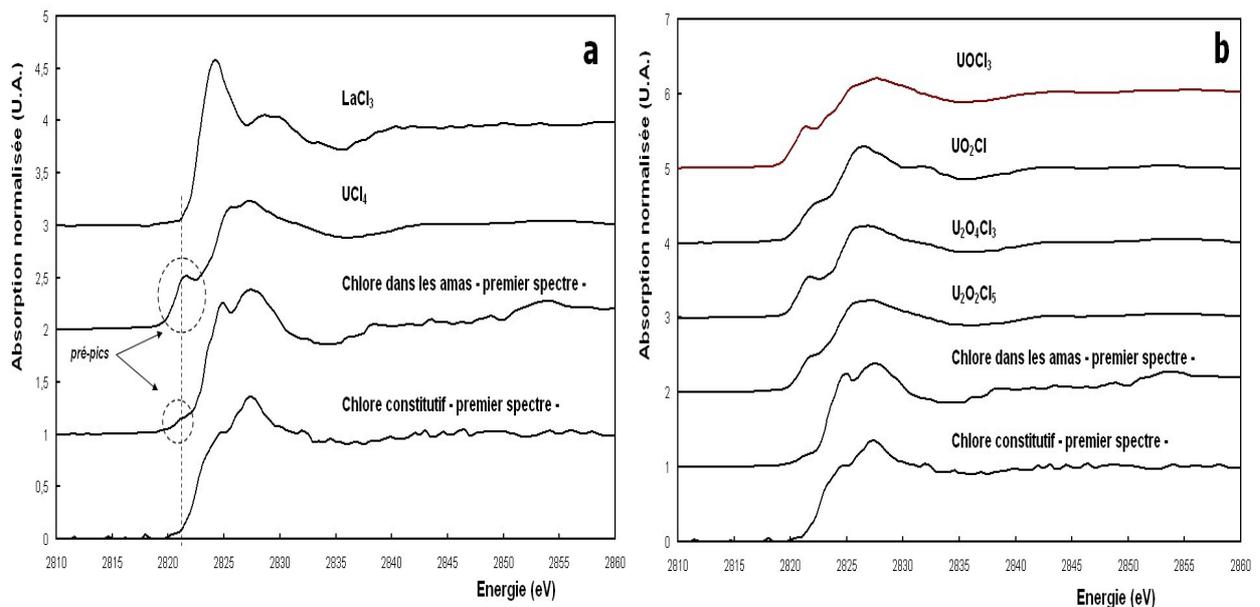


Figure 4-25 : Comparaison entre les spectres du chlore dans les amas, de chlore constitutif, des chlorures d'uranium de référence (a) et des oxychlorures d'uranium de référence (b)

Par comparaison directe, nous pouvons faire les observations suivantes :

- la forme générale qui s'approche le plus de la forme du spectre du chlore dans les amas est le composé UCl_4 .
- les autres composés de référence ne sont pas comparables avec les spectres du chlore constitutif et du chlore présent dans les amas.
- un pré-pic est présent sur tous les échantillons de référence mais également sur le spectre du chlore dans les amas.

Composés	$LaCl_3$	Cl - UO_2 constitutif	Cl - UO_2 amas	$UOCl_3$	UCl_4	$U_2O_2Cl_5$	UO_2Cl	$U_2O_4Cl_3$
Pré-pic (eV)	*	*	2820,5	2820,5	2820,5	2820,5	*	2820,5
E_0 (eV)	2822,5	2822,5	2823,5	2824,5	2824,5	2824,5	2825	2825
Pic 1 (eV)	2823,5	*	2825	2826	2825,5	*	2826,5	*
Pic 2 (eV)	2828,5	2827	2827	2827	2827	2827	*	2827

Tableau 4-8 : Positions en énergie des différents pics, pré-pics et seuil (E_0) des spectres XANES. * signifie que le pic n'est pas assez intense pour être pris en compte (ou qu'il n'existe pas)

Intéressons-nous au pré-pic. Il existe deux explications principales pour expliquer la présence d'un pré-pic : un effet de la symétrie du site dans lequel l'atome absorbeur se trouve ou une transition énergétique particulière reflétant la présence d'un ligand.

Shadle [Shadle-94] a étudié, notamment, par spectroscopie d'absorption X, le chlore comme ligand d'un complexe à base d'atomes de cuivre ($CuCl_4$). L'auteur met en avant la covalence Cu-Cl par un pré-pic juste avant le seuil du spectre XAS (fait au seuil K du chlore) correspondant à des transitions Cl (1s) vers Cu (3d). Ces pré-pics sont absents des systèmes où le chlore est lié à un métal possédant une couche d remplie. L'auteur conclut que l'intensité du pré-pic est une information directe d'une covalence ligand-métal.

Etant donné que nos références d'oxychlorures et de chlorures d'uranium (en particulier UCl_4) montrent un pré-pic important dans tous les composés, nous pouvons supposer qu'un tel pré-pic est également une information directe d'une covalence chlore-uranium. Prenons comme exemple le système UCl_4 . Dans ce système, l'ion uranium est sous une forme $4+$ ce qui se traduit par une configuration électronique $[Rn].5f^2$ mettant ainsi en évidence une orbitale f non remplie pouvant participer à une transition avec des électrons de cœur du chlore. Notons aussi le fait qu'aucun pré-pic n'est observé sur le spectre de $LaCl_3$. En effet, les ions La^{3+} , participant aux liaisons avec le chlore, possèdent une configuration électronique du gaz rare [Xe] (orbitales pleines).

Il découle de ce qui précède que la présence d'un pré-pic, sur le spectre correspondant au chlore présent dans les amas, à la même énergie que les pré-pics des références pourrait indiquer une liaison covalente U-Cl.

Comparaison avec NaCl et $NaClO_4$

Nous allons discuter dans cette partie du degré d'oxydation du chlore présent dans les échantillons UO_2 . Pour cela, nous pouvons remarquer que, puisque le seuil d'absorption des photons X est dû aux transitions entre niveaux électroniques, il doit présenter une position en énergie dépendante du degré d'oxydation (charge formelle) de l'élément sondé (les niveaux de cœur sont stabilisés par l'augmentation du degré d'oxydation). La position du seuil se déplace donc vers les hautes énergies quand ce degré d'oxydation augmente.

Afin de vérifier cette observation dans le cas du chlore, nous avons donc analysé deux composés possédant des degrés d'oxydation formels très éloignés : $NaCl(-I)$ et $NaClO_4(+VII)$.

La figure 4-26 montre la comparaison des spectres XANES du chlore constitutif avec les spectres des composés de référence NaCl et $NaClO_4$. La comparaison entre les spectres NaCl et $NaClO_4$ montrent que la position de leur seuil respectif est décalée d'environ 8-9 eV. Ce décalage met bien en évidence la dépendance de la charge formelle de l'ion chlore en fonction de l'énergie du seuil.

Une relation linéaire entre la charge formelle d'un cation et la position du seuil a précédemment été mise en évidence, notamment pour des éléments comme le molybdène [CRAMER-76], le manganèse [KIRBY-81] et le plutonium [CONRADSON-00].

Cette dépendance linéaire a été étendue au cas du chlore par les travaux de Shadle *et al.* [SHADLE-94]. Dans leur étude, et en plus d'avoir mis en évidence la dépendance linéaire du degré d'oxydation en fonction de l'énergie du seuil, les auteurs précisent que cette dépendance doit dépendre de la charge réelle portée par l'ion absorbant. Ils se sont appuyés sur des expériences de spectroscopie Auger réalisées par Nefedov *et al.* [NEFEDOV-88] qui ont montré que, dans les composés $KCl(-I)$, $KClO_3(+V)$ et $NaClO_4(+VII)$, la charge réelle portée par l'ion chlore est respectivement de $-0,87$, $+1,49$ et $+1,91$. Se servant de ces charges réelles, Shadle *et al.* ont alors pu déterminer une équation liant charge réelle et énergie de seuil.

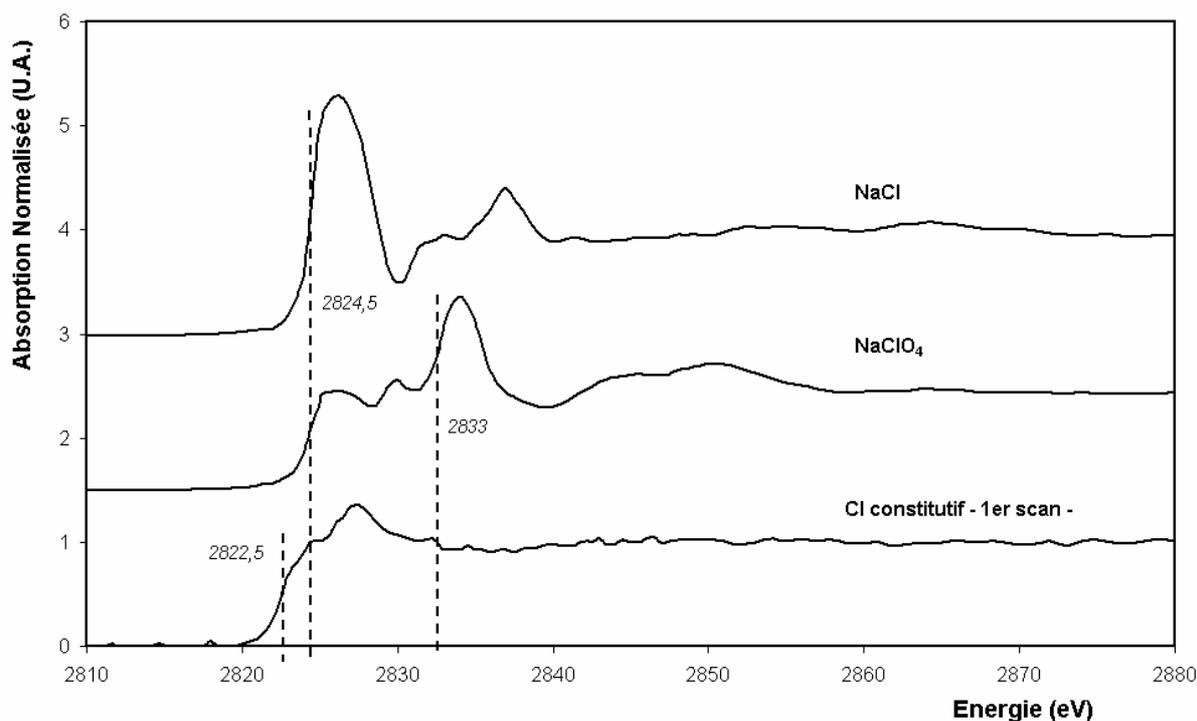


Figure 4-26 : Comparaison des spectres XANES des composés de référence NaCl et $NaClO_4$ avec ceux du chlore constitutif. Les traits en pointillés indiquent la position du seuil de chaque spectre

Avant d'utiliser l'équation proposée par Shadle *et al.* (déterminée à partir de trois points), nous avons vérifié sa viabilité en utilisant plus de composés. Le tableau 4-9 présente l'énergie du seuil de différents composés que nous avons recueillis dans la littérature.

Composés	Cl_2 (gazeux)	$Ca(ClO)_2$	$NaCl$	$LaCl_3$	$NaClO_2$	$NaClO_3$	$NaClO_4$
Degré d'oxydation du chlore	0	+ I	- I	- I	+ III	+ V	+ VII
Référence	[HUGG INS-95]	[HUGGI NS-95]	Notre étude	Notre étude	[FILIPPO NI-93]	[FILIPP ONI-93]	Notre étude
E_0 (eV)	2820,7 $\pm 0,2$	2821,9 $\pm 0,2$	2824,5 $\pm 0,3$	2822,3 $\pm 0,3$	2825,9 \pm 0,2	2830,2 $\pm 0,2$	2833,0 $\pm 0,3$

Tableau 4-9 : Seuils et degrés d'oxydation du chlore de différents composés chlorés.

Nous avons représenté sur la figure 4-27 les points expérimentaux cités dans le tableau 4-9 ainsi que les énergies de seuil en fonction du degré d'oxydation des travaux de Shadle. Nous constatons que les points correspondant à $Cl(0)$, $Cl(+I)$ et $Cl(+III)$ ne s'alignent pas sur la droite extraite des travaux de Shadle. En revanche, il est possible d'établir une relation linéaire entre les énergies de seuil des cations de chlore et le degré d'oxydation de ces cations, l'équation régissant cette droite étant : $E_0 = 1,925.q + 2820,4$ avec E_0 l'énergie du seuil en eV et q le degré d'oxydation du chlore.

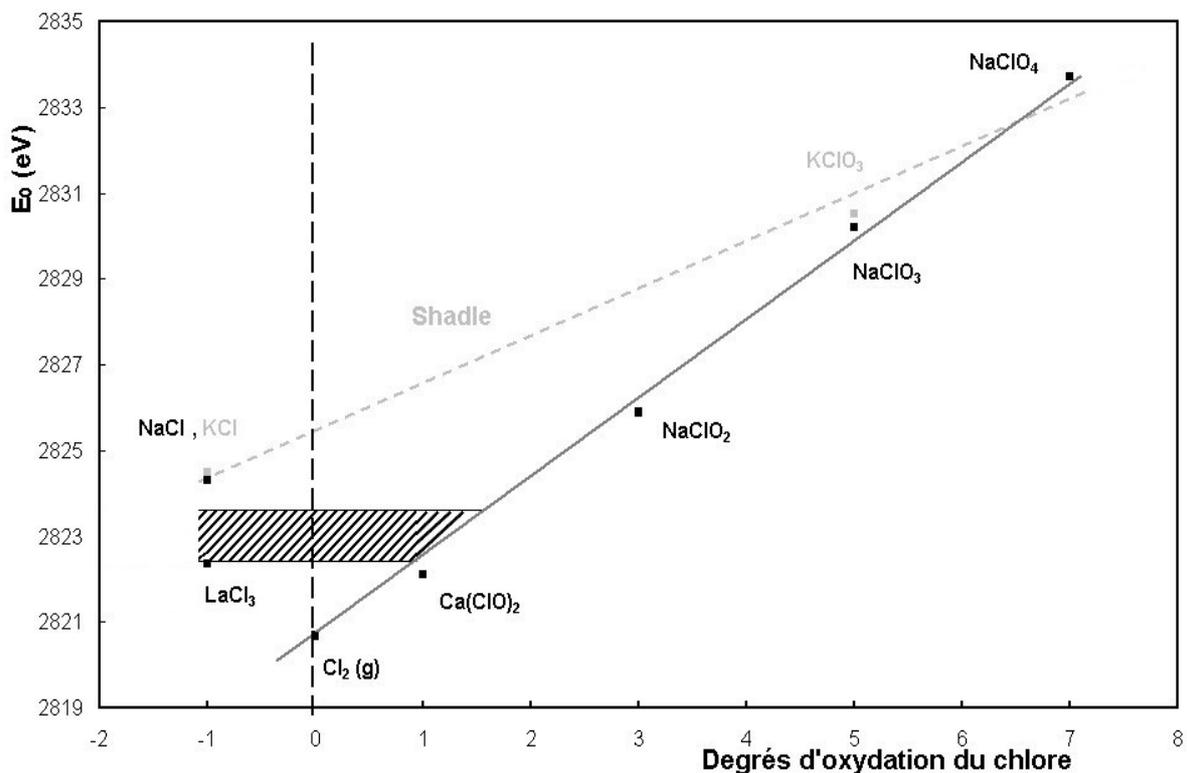


Figure 4-27 : Variations et dépendance de E_0 (eV) en fonction du degré d'oxydation. La zone hachurée représente le domaine d'incertitude pour notre étude

Nous remarquons qu'il existe une disparité de l'énergie de seuil des chlorures suivant le composé $Cl(-I)$ considéré. Les points $LaCl_3$ et $NaCl$ sont assez éloignés et ne s'alignent pas sur la droite que nous avons déterminée.

L'énergie de seuil du chlore constitutif et du chlore présent dans les amas étant respectivement de 2822,5 eV et de 2823,5 eV, nous ne pouvons pas déterminer précisément la charge portée par ces deux types de chlore. En revanche, nous avons hachuré sur la figure 4-27 le domaine correspondant à la charge de ces deux types d'ions. Nous en concluons que les seuls degrés d'oxydation possibles sont $-I$ ou $+I$ (nous rappelons que les analyses SIMS suggèrent que le chlore dans les amas n'est pas sous forme gazeuse).

VI.2.3 Identification des premiers voisins du chlore constitutif et du chlore présent dans les amas

Pour pouvoir aller plus loin dans l'analyse des données, nous avons voulu étudier les singularités de nos spectres en énergie. Même s'il est difficile d'étudier le signal EXAFS (trop peu intense) de nos spectres expérimentaux, il est possible d'utiliser une transformée particulière. Celle-ci est appelée Transformée Continue de Cauchy en Ondelettes (CCWT en anglais) et est bien adaptée aux systèmes possédant un désordre local important [MUNOZ-03], ce qui est notre cas. Cette procédure permet de déterminer la distance moyenne de l'atome absorbant (ici, le chlore) aux atomes participant au signal XANES. Le formalisme de cette transformée est décrit dans l'annexe 3. Il est à noter que la transformée en ondelettes induit un déphasage ΔR qu'il faut déterminer avant de connaître la valeur exacte de la distance de l'atome absorbant à ses premiers voisins. Pour cela, la méthode usuelle consiste à simuler les spectres XANES expérimentaux par un code de calcul ab-initio afin de s'affranchir d'éventuels artefacts, puis d'effectuer la CCWT sur ces spectres. La comparaison des contributions des ondelettes produites avec les distances théoriques permet de déterminer le déphasage ΔR .

a) Calibration du déphasage et utilisation du code FEFF

Avec l'aide de F. Farges, nous avons utilisé le code FEFF 8.2 [ANDUKINOV-98] pour simuler nos spectres expérimentaux.

Ce code utilise des potentiels auto-cohérents de type Muffin-Tin. Dans cette approximation, les noyaux atomiques sont inclus dans des sphères non chevauchantes, appelées sphères atomiques, à l'intérieur desquelles le potentiel, simulant les électrons des atomes, est à symétrie sphérique. Dans la région entre les sphères atomiques, le potentiel est choisi constant si bien que le mouvement de l'électron est gouverné par l'équation de Schrödinger pour une particule libre dont les solutions sont connues.

Nous avons également utilisé l'approximation $Z+1$ [REHR-91] pour l'atome absorbeur qui permet d'obtenir de meilleurs résultats dans le cas d'atomes légers.

Dans un premier temps, nous avons simulé, par FEFF, les spectres XAS de NaCl et de $NaClO_4$. La comparaison des spectres expérimentaux et des spectres modélisés par FEFF 8.2 est présenté sur la figure 4-28.

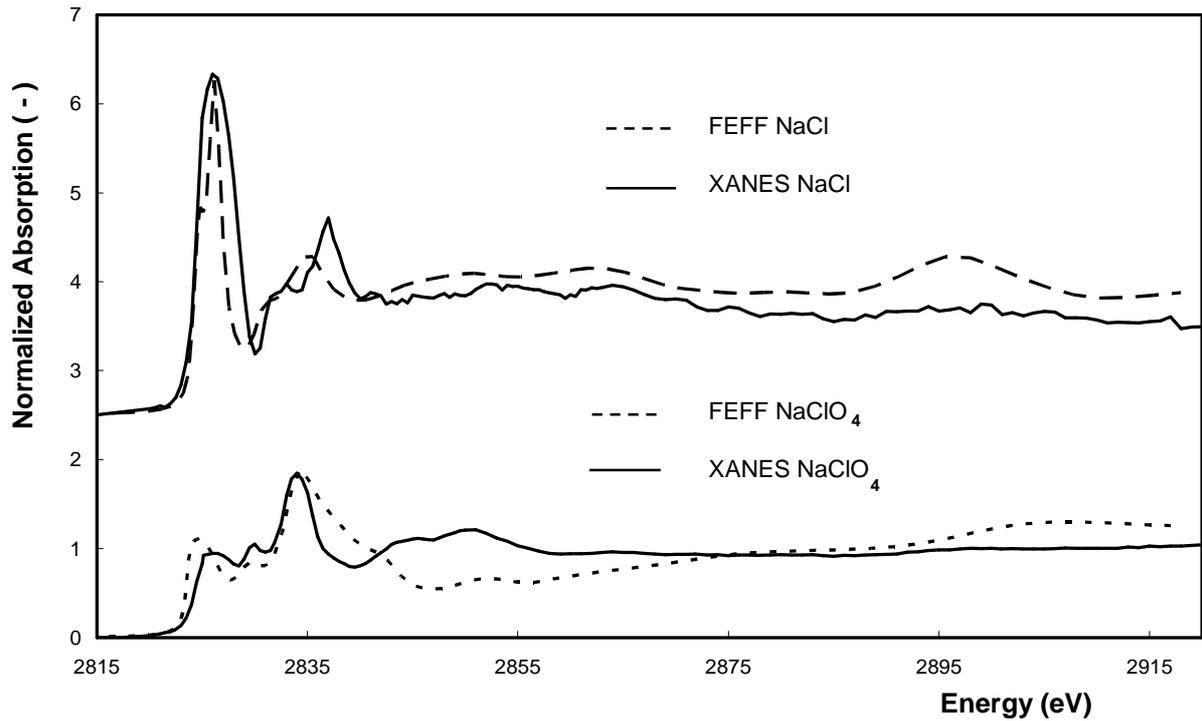


Figure 4-28 : Comparaison entre les spectres expérimentaux XANES de $NaCl$ et de $NaClO_4$ avec les spectres modélisés par FEFF 8.2

Les spectres modélisés étant en bon accord avec les spectres expérimentaux, nous avons utilisé les spectres modélisés pour les transformer en ondelettes.

Les figures 4-29 (a) et 4-29 (b) présentent les ondelettes calculées à partir des spectres FEFF de $NaCl$ et de $NaClO_4$. La couleur sombre traduit une contribution importante au signal provenant principalement d’une interaction simple (on parle également de paire) entre l’atome absorbeur et le 1^{er} voisin (les contributions provenant d’interactions multiples entre l’atome absorbeur et les voisins proches sont dilués dans le fond important du signal).

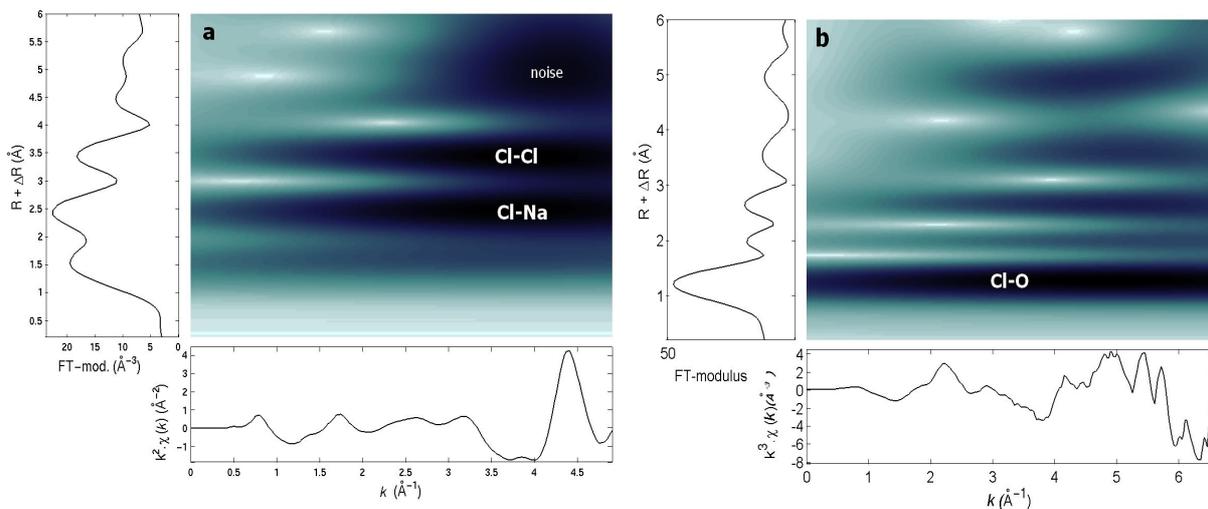


Figure 4-29 : CCWT calculées à partir du spectre FEFF de $NaCl$ (a) et de $NaClO_4$ (b)

Intéressons-nous à la simulation du spectre XANES de NaCl par FEFF. Les deux principales contributions du spectre XANES proviennent de paires simples qui sont :

- Na-Cl (distance théorique de 2,82 Å),
- Cl-Cl (distance théorique de 3,89 Å).

L'ondelette de la figure 4-29 (a) montre deux contributions principales pour $R'_1 = 2,5$ Å et pour $R'_2 = 3,5$ Å. Ces deux raies intenses sont à identifier aux deux chemins réactionnels utilisés pour construire le spectre XANES par FEFF.

Par comparaison avec les distances théoriques, nous pouvons identifier le déphasage à environ 0,3-0,4 Å.

$NaClO_4$ est une autre référence intéressante car le principal chemin réactionnel est une paire Cl-O qui à la particularité d'être la liaison chlore la plus courte connue (1,43 Å). La figure 4-29 (b) confirme la valeur du déphasage de 0,3 – 0,4 Å.

Nous avons ensuite étudié deux références à base d'uranium ($U_2O_2Cl_5$ et UCl_4) pour calculer les ondelettes sur les spectres XAS correspondants. Les figures 4-30 (a) et 4-30 (b) présentent les CCWT.

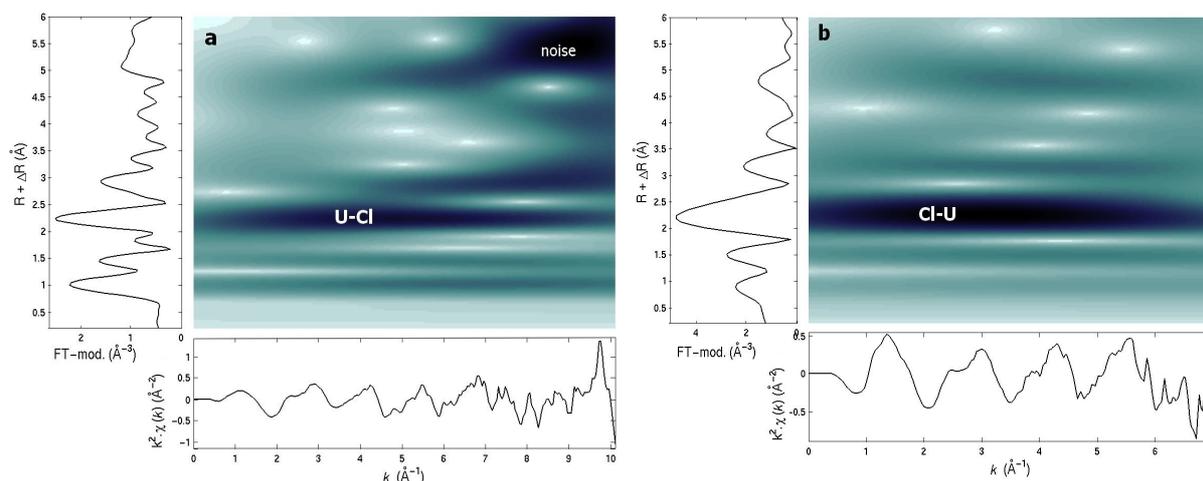


Figure 4-30 : CCWT calculées à partir du spectre expérimental de $U_2O_2Cl_5$ (a) et de UCl_4 (b)

La contribution principale observable sur la figure 4-30 (a) correspond à $R' = 2,3$ Å, à comparer à 2,7 Å pour la distance Cl-U dans $U_2O_2Cl_5$.

La contribution principale observable sur la figure 4-30 (b) correspond à $R' = 2,2$ Å, à comparer à 2,64 Å pour la distance Cl-U dans UCl_4 .

Nous vérifions ainsi la valeur de 0,3 – 0,4 Å pour le déphasage du chlore.

Une autre contribution (moins intense) est observable sur la figure 4-30 (a) correspondant à $R' = 3$ Å. Cette contribution pourrait correspondre à la distance Cl-O qui est théoriquement de 3,43 Å.

b) Résultats sur les spectres expérimentaux du chlore constitutif

La CCWT calculée sur le spectre du chlore dans les « hot spots » n'est pas présentée car le signal était trop bruyant pour pouvoir en tirer des informations fiables. La CCWT calculée sur le spectre du chlore constitutif est présentée sur la figure 4-31.

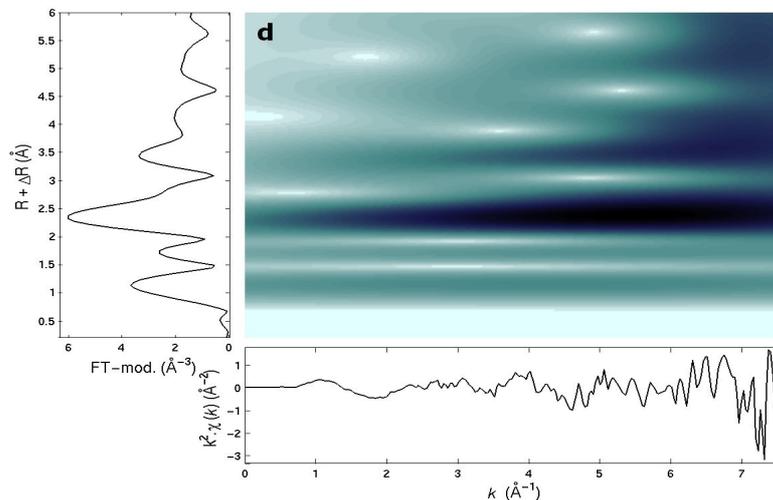


Figure 4-31 : CCWT calculée à partir du spectre expérimental du chlore constitutif

Cette figure montre que le signal est assez bruyant et que les interprétations sont donc à prendre avec précautions. La figure montre une contribution principale comparable à celle de l'ondelette d' $U_2O_2Cl_5$. Nous pouvons donc en déduire que le chlore constitutif présente sûrement une liaison Cl-U autour de 2,7 Å. Une contribution moins évidente est présente pour $R' = 3,4$ Å.

VI.3 Conclusion

Les principales informations que nous avons pu tirer de ces différentes analyses sont résumées ci-après.

Les analyses SIMS ont montré que :

- le chlore recuit est présent dans des amas qui sont situés près de la surface. Ces amas ont des tailles micrométriques et font que le chlore est réparti hétérogènement, à priori sous forme solide (ce ne sont pas des bulles de gaz),
- les grains d' UO_2 s'appauvrissent en chlore pour s'enrichir à leur périphérie, soit les joints de grains.

Les analyses XAS ont montré que :

- le chlore constitutif est dans un environnement différent du chlore présent dans les amas,
- la présence d'un pré-pic sur le spectre XANES du chlore dans les amas semble indiquer une liaison U-Cl, ce qui est conforté par le fait que le spectre UCl_4 est assez proche de celui du chlore dans les amas,
- le degré d'oxydation du chlore présent dans UO_2 est soit $-I$ soit $+I$.

Enfin, les analyses par ondelettes montrent une liaison U-Cl pour le chlore constitutif vers 2,7 Å caractéristique d'une liaison appartenant à un oxy-chlorure ou à un chlorure d'uranium.

VII. Discussion sur les mécanismes de diffusion du chlore

VII.1 Généralités

Les premiers mécanismes à considérer sont les mécanismes atomiques élémentaires :

- impuretés interstitielles : le chlore saute de sites interstitiels en sites interstitiels pour diffuser,
- impuretés substitutionnelles : la diffusion du chlore n'est alors possible qu'en mettant en jeu des défauts ponctuels du réseau UO_2 que ce soit les lacunes ou les auto-interstitiels.

Ces mécanismes relativement simples ne sont pas à exclure et sont conditionnées par l'énergie de formation de ces défauts. Ce calcul sera effectué dans le chapitre 6 par une approche ab-initio.

A partir de ces mécanismes, deux autres mécanismes ont été proposés pour expliquer la diffusion d'impuretés dans les semi-conducteurs. On considère dans les deux cas que les impuretés se mettent préférentiellement en site substitutionnel mais qu'elles possèdent également une probabilité non négligeable d'existence en interstitiel :

- le mécanisme « Frank-Turnbull » : il met en jeu l'échange impureté substitutionnelle / impureté interstitielle par l'intermédiaire de lacunes,
- le mécanisme « kick-out » : il met en jeu un auto-interstitiel qui peut éjecter l'impureté substitutionnelle de son site.

Le mécanisme « kick-out » n'est pas un mécanisme favorable dans notre situation. En effet, il faudrait qu'un atome d'oxygène placé en interstitiel puisse sortir de ce site (alors que l'oxygène est stable) pour éjecter un atome de chlore.

Par ailleurs, Mathiot et al. [MATHIOT-91] ont proposé un mécanisme de diffusion par paire impliquant une lacune et une impureté. Nous proposons, dans le paragraphe suivant, d'utiliser ce modèle pour expliquer la diffusion du chlore et son accumulation à environ 30 nm de la surface.

VII.2 Mécanismes de diffusion par paire

VII.2.1 Formalisme

Ce modèle a notamment été développé par Mathiot pour modéliser un mécanisme d'auto diffusion du silicium [MATHIOT-00]. L'idée fondamentale de ce type de modèle est que, en raison d'une forte énergie de liaison entre l'atome présent en tant qu'impureté (appelons le A) et les défauts ponctuels (que ce soit une lacune ou un auto-interstitiel), c'est toujours le même défaut (noté X) qui reste au voisinage de l'atome pour assurer ses sauts successifs. On peut alors considérer que l'on a une "paire" défaut / impureté (AX) diffusant en tant que telle dans la matrice, et que la diffusion de l'impureté n'est due qu'à la migration de ces paires AX. La relation (4.9) traduit cette formation de paires mobiles.



La concentration de paires, dans l'hypothèse de l'équilibre local, est alors liée à celles de l'atome de chlore et de défaut libre par la relation (4.10)

$$[AX] = K.[A].[X] \quad (4.10)$$

Avec : [AX], [A] et [X], les concentrations respectives de paires, d'impuretés et de lacunes.
K, la constante de la réaction

La figure 4-32 explique de manière schématique cette diffusion par paire. Considérons une matrice possédant comme défaut ponctuel une lacune et une impureté placée dans un site substitutionnel de la matrice. L'impureté aura tendance à aller dans la lacune (saut 1), puis un atome constitutif pourra à son tour aller dans la lacune (saut 2). Comme la lacune est « liée » à l'atome, le saut 3 verra la même lacune revenir près de l'impureté. Ainsi, l'impureté pourra une nouvelle fois (saut 4) aller vers la lacune pour répéter ce mécanisme.

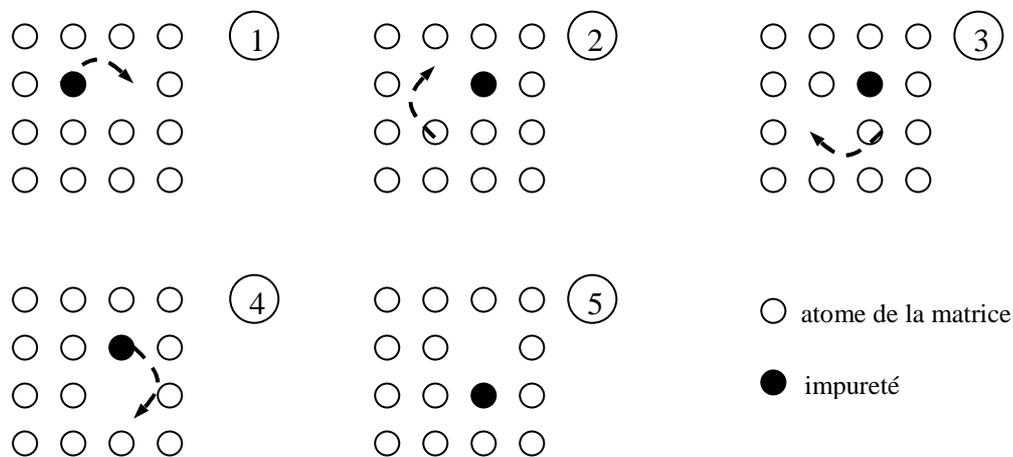


Figure 4-32 : Représentation schématique de la diffusion d'une paire AX

Dans notre cas, l'implantation ionique crée de nombreux défauts hors équilibre qui sont principalement des défauts de Frenkel d'oxygène (cf. chap. 2, p. 44) mettant en jeu un interstitiel d'oxygène et une lacune d'oxygène. Les interstitiels d'oxygène étant stables, les lacunes d'oxygène deviennent disponibles pour s'associer avec des atomes de chlore et former des paires. On peut donc considérer que ce complexe diffuse en tant qu'entité propre. S'il existe un gradient de chlore, alors on l'assimile à un gradient de paires AX. Ce gradient de concentration va donc créer un flux de paires qui, si on fait l'hypothèse que seules les paires sont mobiles, sera égal au flux atomique de chlore. Nous pouvons donc écrire la relation (4.11).

$$J_A = J_{AX} = -D_{AX} \cdot \frac{\partial [AX]}{\partial x} \quad (4.11)$$

Avec D_{AX} le coefficient de diffusion de la paire AX.

En combinant les équations (4.10) et (4.11), on obtient donc la relation (4.12).

$$J_A = -D_{AX} \cdot K \cdot [X] \frac{\partial [A]}{\partial x} - D_{AX} \cdot K \cdot [A] \cdot \frac{\partial [X]}{\partial x} \quad (4.12)$$

Ainsi, l'évolution temporelle de la concentration de chlore est égale à l'évolution temporelle de la concentration des paires conduisant à la relation (4.13)

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D_A^{eff} \cdot \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} \quad (4.13)$$

Avec : $D_A^{eff} = D_{AX} \cdot K \cdot [X] \left(1 + \frac{[A]}{[X]} \cdot \frac{\partial[X]/\partial x}{\partial[A]/\partial x} \right)$ le coefficient de diffusion effectif

VII.2.2 Application à notre étude

Nous avons adapté à notre étude le programme décrit dans la partie V.1. Nous avons introduit un système de deux équations différentielles à résoudre équivalent aux relations (4.14) et (4.15).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial[X]}{\partial t} = D_X \cdot \frac{\partial^2[X]}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (4.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial[A]}{\partial t} = D_A^{eff} \cdot \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} + \langle v \rangle \cdot \frac{\partial[A]}{\partial x} \end{array} \right. \quad (4.15)$$

Les simulations correspondant à cette équation passent encore une fois par la résolution numérique grâce à la sous-routine D03PCF/D03PCA de la librairie NAG.

Les conditions initiales sont données par $[X](x,0)$ et $[A](x,0)$ qui représentent respectivement le profil de distribution initial des défauts et le profil de distribution initial des atomes de chlore.

Les conditions aux limites sont fixées de la manière suivante :

- la concentration des deux espèces à l'infini est nulle et indépendante du temps :

$$\left(\frac{\partial[X]}{\partial x} \right)_{x=\infty} = \left(\frac{\partial[A]}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0$$

- la valeur de la concentration en surface de l'échantillon pour $[X](0,t)$ et pour $[A](0,t)$ est fixée par l'utilisateur

Le profil (en dpa) de concentration initiale de la distribution des défauts et le profil de concentration initial de la distribution du chlore sont fournis par SRIM (figure 4-33). Nous présentons, de manière qualitative, sur la figure 4-34 un exemple de résultat de ce modèle (les grandeurs introduites dans le programme sont adimensionnées et nous ne présentons donc pas de valeurs de coefficients de diffusion D_{AX})

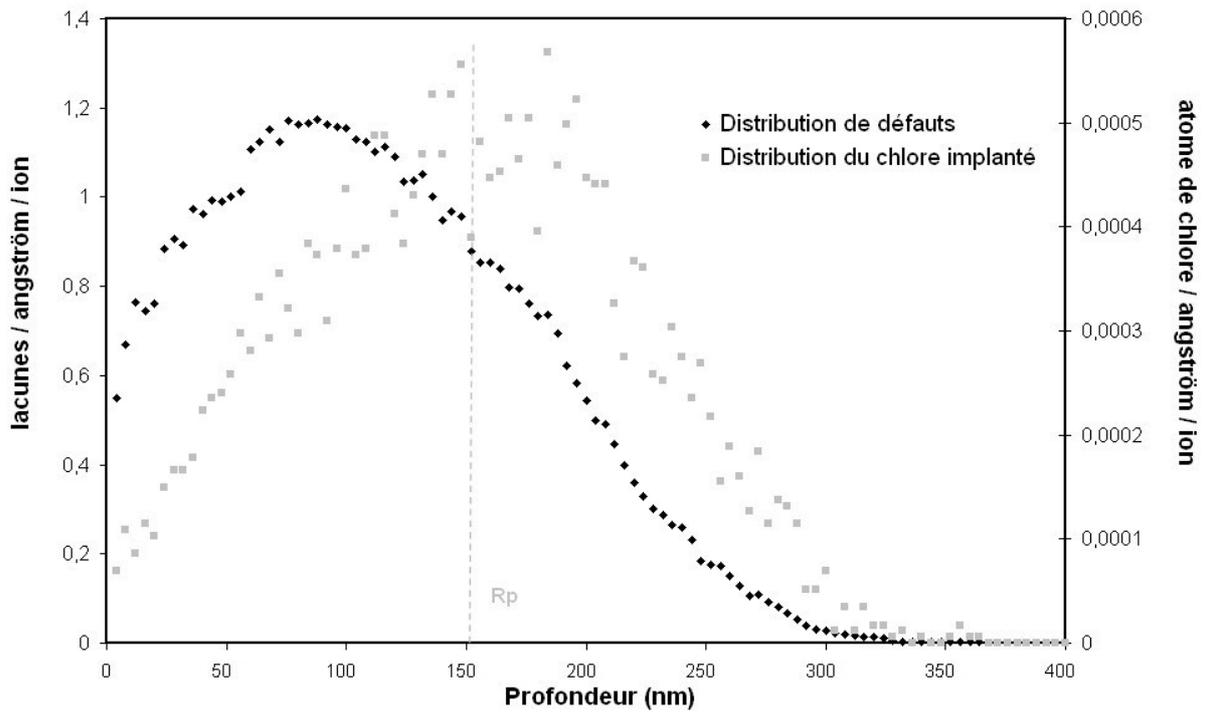


Figure 4-33 : Profils initiaux de la distribution du chlore implanté (270 keV) et de la distribution des défauts associés, simulés par SRIM-03

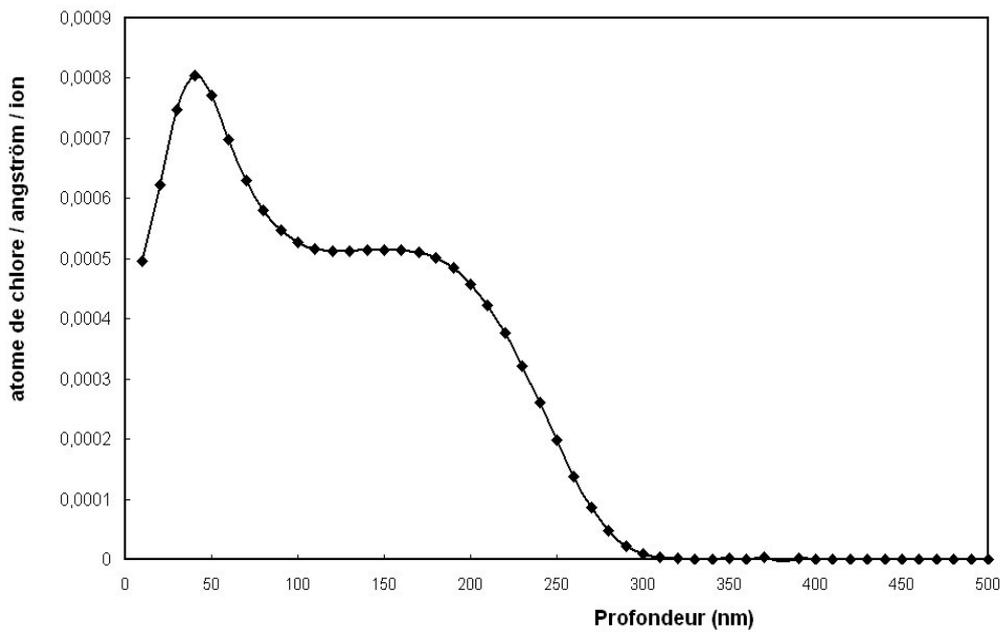


Figure 4-34 : Exemple de représentation du modèle paire lacune / atome de chlore

VII.2.3 Mise en évidence des défauts de surface par spectroscopie d'annihilation de positons

Pour vérifier l'existence d'une distribution de défauts en surface de nos échantillons, une expérience par annihilation de positons a été menée au CERI d'Orléans par M.F. Barthe.

a) principe de l'expérience

Les positons e^+ émis par une source radioactive ^{22}Na traversent la matière ciblée, soit ici notre matrice UO_2 . En traversant la matière, le positon se retrouve piégé dans les lacunes existantes (le positon chargé positivement est sensible aux puits de potentiels existants comme les lacunes). Il va alors s'annihiler avec un électron à cet endroit en émettant deux gammas de 511 keV.

Les caractéristiques de l'annihilation dépendent de la densité électronique vue par le positon et de la distribution des quantités de mouvement des électrons qui s'annihilent avec le positon. En mesurant les rayonnements gamma émis lors de l'annihilation et plus exactement l'élargissement Doppler ($511 \pm \Delta E$) consécutif à la perturbation du réseau par les lacunes, il est alors possible de connaître la nature et la concentration des lacunes. On définit alors deux fractions d'annihilation de paires $e^+ - e^-$ de faibles moments (S) et de forts moments (W) comme décrit sur la figure 4-35.

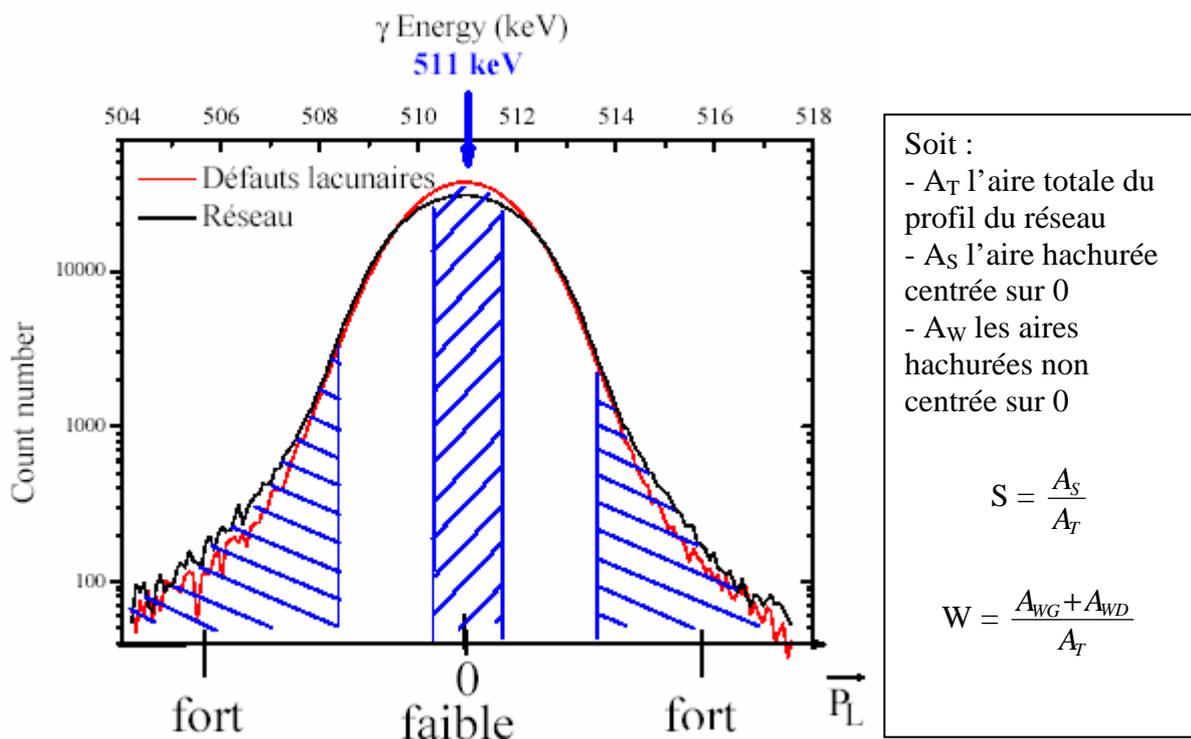


Figure 4-35 : Représentation schématique de l'élargissement Doppler

b) conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées avec un accélérateur de positons sous un vide de 2×10^{-8} mbar à température ambiante et avec un faisceau monocinétique balayant une gamme d'énergie allant de 0,5 à 25 keV par pas de 0,5 eV. La profondeur moyenne sondée pour des

positons d'énergie 25 keV dans la matrice UO_2 est de 570 nm (l'erreur sur la mesure est de 200 nm). Le flux de positons incidents est d'environ $1,1 \text{ e}^+ \cdot \text{s}^{-1}$ et le diamètre du faisceau est de 4 mm.

Les aires des fractions S et W sont définies comme ayant pour délimitations $(511 \pm 0,66) \text{ keV}$ pour S d'une part et $[(511 - 6,64) \text{ keV} \text{ à } (511 - 2,57) \text{ keV}] \cup [(511 + 2,57) \text{ keV} \text{ à } (511 + 6,64) \text{ keV}]$ pour W d'autre part. Une mesure systématique de S et W en fonction de l'énergie incidente des positons a été effectuée pour sonder la quantité de défauts en fonction de la profondeur.

c) résultats des analyses

Nous avons étudié le rôle de la température de recuit sur la guérison des défauts de surface. Pour cela, nous avons comparé un échantillon de référence poli et recuit à 1700°C pendant 24 heures (ne présentant plus de défauts de surface) à deux échantillons vierges d'épaisseur $200 \mu\text{m}$ et 1 mm que nous avons utilisés lors de nos expériences (ayant été recuits à 1400°C pendant 5 heures d'après le protocole du *chap. 3*). Les résultats des analyses sont présentés sur la figure 4-36.

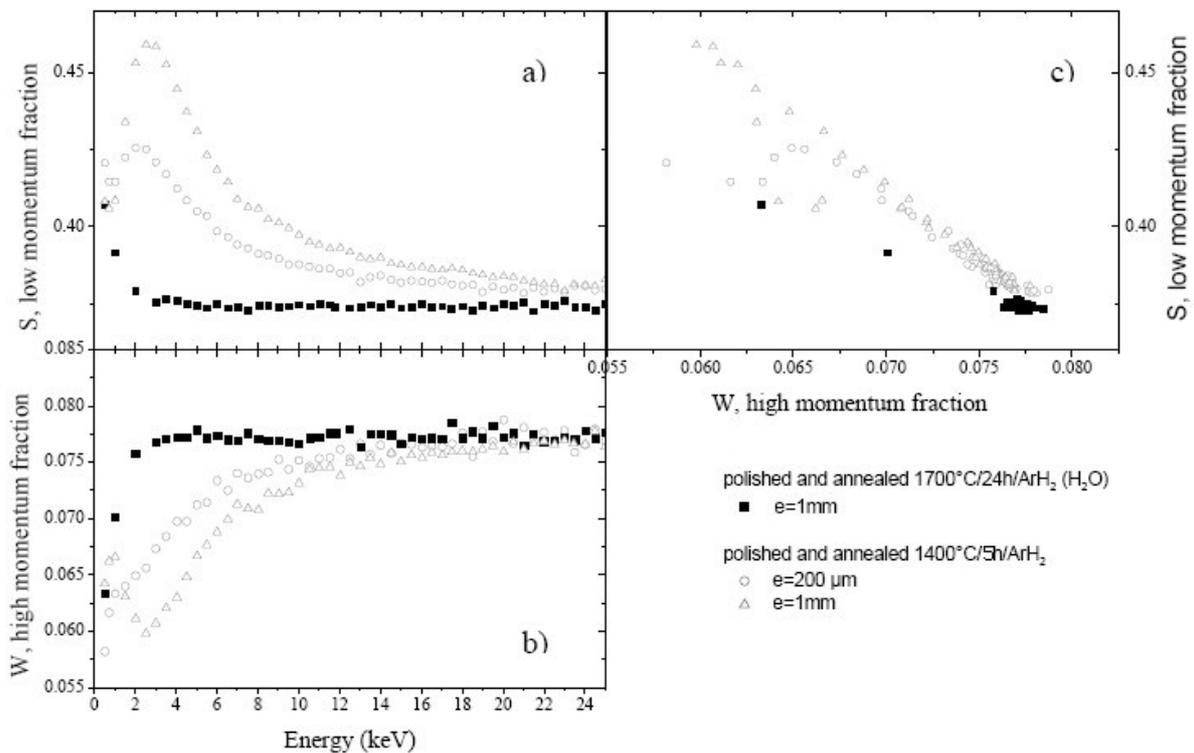


Figure 4-36 : Fractions d'annihilation de faible moment S (a) et de fort moment W (b) en fonction de l'énergie incidente des positons « lents » et S en fonction de W (c) mesurées dans les disques UO_2 vierges

On note que les comportements des fractions d'annihilation de positons S et W en fonction de l'énergie des positons dépendent des échantillons :

- pour l'échantillon de référence : S et W ne varient pas en fonction de l'énergie des positons à partir de 3 keV, indiquant son homogénéité.
- pour les échantillons vierges polis et recuits 1400°C : S présente un pic et W une vallée à faible énergie des positons (autour de 2 à 3 keV) ce qui correspond à environ 20 nm de la surface.

Ce type de comportement a déjà été observé dans des disques UO_2 polis et recuits à 1300°C et 1400°C [BARTHE-04]. Ils ont été attribués à la présence de défauts lacunaires près de la surface des disques. Ces défauts sont générés par l'agglomération des défauts induits par le polissage.

Afin de vérifier si ces défauts sont encore présents après l'implantation, la même expérience a été menée sur des échantillons (épaisseur de 1 mm) implantés à 800 keV pour des fluences de 10^{16} at.cm⁻² et 2×10^{13} at.cm⁻². Les résultats sont présentés sur la figure 4-37.

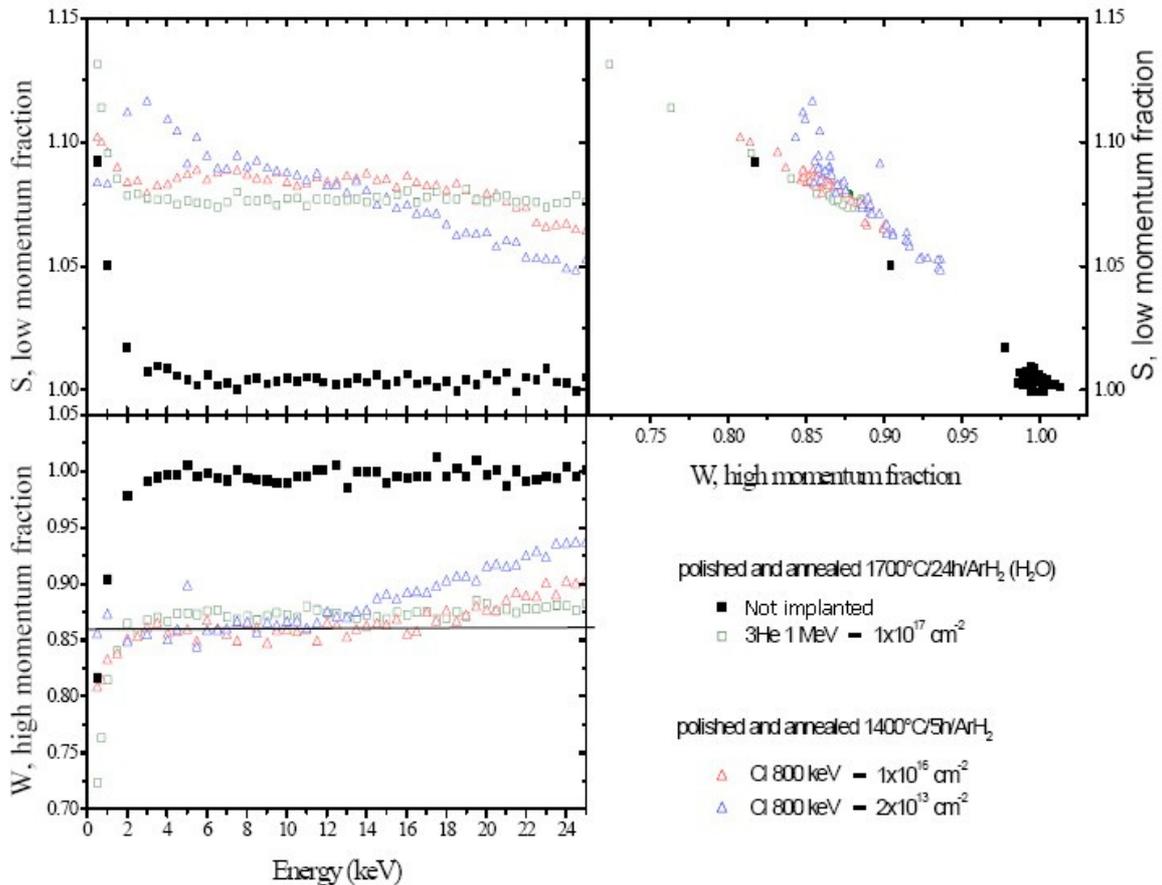


Figure 4-37 : Fractions d'annihilation de faible moment S (a) et de fort moment W (b) en fonction de l'énergie incidente des positons « lents » et S en fonction de W (c) mesurées dans les disques UO_2 implantés avec des ions Cl^+ de 800 keV à différentes fluences : comparaison avec un disque implanté avec des ions 3He de 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} cm⁻².

On constate que les comportements des fractions d'annihilation de positons S et W , en fonction de l'énergie des positons (Fig. 4-37 (a) et (b)), changent fortement après implantation avec des ions Cl^+ de 800 keV. Le pic présent sous la surface avant implantation est fortement atténué après implantation à la plus faible fluence de 2×10^{13} cm⁻² et a disparu pour la fluence de 10^{16} at.cm⁻². Pour les deux fluences, S et W mesurés après implantation sont respectivement supérieurs et inférieurs aux valeurs mesurées avant implantation dans le même domaine d'énergie des positons. Nous en concluons que les positons détectent des défauts lacunaires créés par l'implantation.

Sur le graphe 4-37 (c), on remarque que les points (S, W) mesurés dans le disque implanté à la fluence de 10^{16} at.cm⁻² sont alignés sur la même droite passant par les valeurs (S, W) de

l'échantillon de référence. Cela indique que la nature des défauts détectés ne varie pas en fonction de la profondeur. Pour la plus faible fluence, les points (S, W) sont sur cette même droite entre 6 et 25 keV alors que ceux mesurés à des énergies inférieures à 6 keV sont situés au-dessus de cette droite. Nous pouvons en déduire que les positons détectent des défauts de plus fort volume libre que ceux détectés dans le disque implanté à plus forte fluence. Ces défauts de plus fort volume libre sont ceux présents avant implantation.

Il existe donc une compétition de piégeage entre les défauts issus du polissage et les défauts induits par l'implantation près de la surface. Les défauts issus du polissage prédominants à faible dose d'implantation sont de volumes libres importants et peuvent constituer des cavités dans lesquelles le chlore se retrouve piégé. A contrario, les défauts d'implantation sont majoritaires pour la dose d'implantation élevée et « autorisent » le relâchement du chlore hors de l'échantillon.

D'autre part, nous rappelons que des études précédentes de Labrim *et al.* [LABRIM-05] ont montré que les valeurs de S et W atteignent un plateau de saturation à la hauteur de 1,076(3) pour S et de 0,88(3) pour W pour des doses d'implantation d'hélium supérieures à $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Il peut être déduit de cette étude que ces valeurs correspondent aux caractéristiques d'annihilation des positons dans un défaut particulier lié au déplacement d'atome d'uranium. Les valeurs de S mesurées sur les plateaux dans les disques implantés avec des ions Cl^+ de 800 keV sont supérieures (elles atteignent la valeur de 1.086(3)) et celles de W sont légèrement inférieures (elles atteignent la valeur de 0.86(2)) à celles obtenues pour l'implantation avec des ions 3He de 1 MeV à une fluence de 10^{17} cm^{-2} (Fig. 4-37). Cela suggère que la nature des défauts induits par implantation change avec la nature de l'ion. Les défauts induits par implantation avec des ions Cl^+ de 800 keV sont de volume libre plus important que ceux formés dans la région des traces par implantation avec des 3He de 1 MeV à une fluence de 10^{17} cm^{-2} . Cependant leur taille reste largement plus faible que celle des défauts de polissage observés près de la surface dans les disques vierges utilisés pour cette étude.

d) conclusion

L'expérience montre clairement que des défauts de polissage (en surface) ne sont pas guéris lors du recuit à 1400 °C. Lors de l'implantation ionique pour des doses de l'ordre de $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$, ces défauts de surface subsistent et peuvent donc piéger le chlore ayant diffusé en surface.

VIII. Conclusion sur la diffusion thermique du chlore dans UO_2

Les résultats de la diffusion thermique du chlore dans UO_2 ont mis en évidence une migration assez rapide de l'élément par rapport aux produits de fission tels que l'iode ou le césium. Nous avons ainsi pu déterminer un coefficient de diffusion apparent de $1,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000 °C. Une énergie d'activation de 4,3 eV a été déduite des coefficients de diffusion trouvés à 1000, 1100 et 1200 °C. Cela nous a permis d'extrapoler les coefficients de diffusion à des températures de 100, 300 et 500 °C caractéristiques de l'entreposage/stockage. Les valeurs trouvées restent faibles par rapport à un élément comme l'oxygène mais assez élevées par rapport aux valeurs des produits de fission comme le césium. Cependant, ces résultats ne tiennent pas compte des dégâts d'irradiation subis par la pastille, ni d'un éventuel piégeage dans des défauts de forts volumes comme nous l'avons montré par spectroscopie d'annihilation de positons.

Nous avons également mis en évidence un transport du chlore. La force pouvant expliquer ce transport n'a pas été identifiée mais nous pouvons avancer comme hypothèses la présence d'un champ électrique du aux charges libres dans le semi-conducteur qu'est UO_2 ou la présence d'un gradient de lacunes alimenté par la surface. Nous avons d'ailleurs montré par annihilation de positons qu'une distribution de défauts (issus du polissage et non guéris par le recuit de 1400 °C) centrée autour de 20 nm existait et pouvait expliquer l'accumulation de chlore observée sur les spectres SIMS pour les doses d'implantation de l'ordre de $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$. Le chlore présent dans ces défauts semble former des amas non gazeux que nous avons voulu caractériser par XAS.

Les expériences menées par XAS privilégient l'existence du chlore (constitutif et présent dans les amas) avec un degré d'oxydation $-I$. L'environnement structural du chlore constitutif est différent de celui présent dans les amas mais nous n'avons pas pu identifier précisément ces composés. Le spectre XANES du chlore présent dans les amas présente des ressemblances avec celui de UCl_4 . La représentation en ondelettes du chlore constitutif présente des ressemblances avec celle de $U_2O_2Cl_5$ et met en évidence une liaison U-Cl d'environ 2,7 Å.

Chapitre 5 :

Etude expérimentale de la diffusion sous irradiation du chlore dans UO₂

Le présent chapitre expose les résultats de l'étude expérimentale de la diffusion sous irradiation du chlore dans des échantillons d'UO₂ préalablement implantés en ³⁷Cl. Les irradiations ont été effectuées auprès du TANDEM d'Orsay en utilisant des ions lourds énergétiques à température ambiante et à 250°C. Les coefficients de diffusion ainsi mesurés seront comparés à ceux obtenus dans le chapitre 4 pour la diffusion thermique.

La première partie de ce chapitre est consacrée à quelques rappels sur la théorie de la diffusion sous irradiation.

Dans une deuxième et troisième partie, nous rappellerons les conditions d'irradiation utilisées puis nous présenterons les analyses XPS effectuées pour contrôler la stœchiométrie de surface de notre matériau.

Dans une quatrième partie, nous présenterons les résultats expérimentaux ainsi que le modèle utilisé pour le calcul des coefficients de diffusion.

Enfin, nous discuterons du rôle sur la diffusion des défauts créés par l'irradiation d'une part, et des effets couplés irradiation- température d'autre part.

I. Théorie de la diffusion sous irradiation

I.1 Evolution de la concentration des défauts

L'irradiation induit dans la matrice cible des chocs inélastiques ainsi que des chocs élastiques conduisant à la création de paires de Frenkel. Le nombre des défauts créés dépend de la nature des particules incidentes, de leur énergie (*cf. chap. 2, pp. 44-45*) et de leur flux.

Il est possible de décrire l'évolution des défauts ponctuels sous forme de « réactions chimiques » (avec une constante de réaction) traduisant les recombinaisons ou appariements possibles (5.1), (5.2) et (5.3). Nous avons repris pour ces équations la notation de Kröger-Vink.



La relation (5.1) exprime la recombinaison d'une lacune V et d'un interstitiel I.



La relation (5.2) montre l'élimination d'un interstitiel I par un puits de défauts (noté s).



La relation (5.3) montre l'émission d'une lacune V par un puits de défauts (noté s)

Il est à noter que les puits sont considérés fixes et peuvent être la surface, les joints de grains ou des dislocations.

Tous ces phénomènes étant simultanés, la concentration de défauts dans le matériau atteint un équilibre au bout d'un certain temps. On dit que l'on a atteint le régime stationnaire de création de défauts. Le temps au bout duquel cet équilibre est atteint dépend du matériau, de la nature des particules incidentes et de la température. Dans le cas de très faibles températures (quelques K), il est évident que les défauts tendent vers l'immobilisme et que l'état stationnaire n'est jamais atteint.

Nous pouvons alors déduire des équations (5.1), (5.2) et (5.3), les équations bilan pour les concentrations des lacunes et des interstitiels.

$$\begin{cases} \frac{\partial C_V}{\partial t} = +G - K_V \cdot C_V \cdot C_s - K_{I,V} \cdot C_V \cdot C_I + S_V \cdot C_s \\ \frac{\partial C_I}{\partial t} = +G - K_I \cdot C_I \cdot C_s - K_{I,V} \cdot C_V \cdot C_I + S_I \cdot C_s \end{cases} \quad (5.4)$$

I.2 Equation de diffusion

Lors d'une diffusion classique, la diffusion des atomes intervient par la création de défauts thermiques dans le matériau de telle sorte que

$$D^* = D_V \cdot C_V + D_I \cdot C_I \quad (5.5)$$

Avec : D^* coefficient de diffusion apparent de l'espèce
 D_V et D_I : coefficients de diffusion des lacunes et des interstitiels

Si on considère en première approximation un mécanisme de diffusion contrôlé par les lacunes [**PHILIBERT-85**], hypothèse qui sera discutée dans le chapitre 6, le coefficient de diffusion thermique s'écrit alors :

$$D^{th} = D_V \cdot C_V^{th} \quad (5.6)$$

Avec : D^{th} : coefficient de diffusion thermique de l'espèce considérée,
 C_V^{th} : concentrations de lacunes thermiques

Si on soumet le matériau et l'espèce considérée à une irradiation, des défauts de Frenkel viennent s'ajouter aux lacunes contrôlées par la température. Le coefficient de diffusion apparent sous irradiation global, noté D^* , est donc la somme d'une contribution $D^{irr.}$ due à l'irradiation et d'une contribution thermique D^{th} , ce qui conduit à la relation (5.7).

$$D^* = \underbrace{C_I D_I + (C_V - C_V^{th}) \cdot D_V}_{D^{irr.}} + \underbrace{C_V^{th} \cdot D_V}_{D^{th}} \quad (5.7)$$

De plus, l'évolution des concentrations des lacunes suit la loi générale de la diffusion à laquelle viennent s'ajouter des termes de production, de recombinaison et d'annihilation. Myers *et al.* [**MYERS-76**] ont pu ainsi déterminer un système d'équations traduisant ces équilibres. Si on ne considère que la concentration de lacunes, alors on obtient la relation (5.8).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \cdot \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + G_V - K_V \cdot (C_V - C_V^{th}) - K_{I,V} \cdot C_V \cdot C_I \\ \frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \cdot \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} + G_I - K_I \cdot C_I - K_{I,V} \cdot C_V \cdot C_I \end{array} \right. \quad (5.8)$$

Pour résoudre ce système (la résolution est décrite dans la référence [**MYERS-76**]), et en supposant que le régime stationnaire est atteint, trois cas peuvent être établis en fonction de la température :

i) un régime dit de « haute température » ou TD (Thermal diffusion). Ce cas est atteint pour $C_V^{th} \gg C_V$ (la formation et la migration des défauts est principalement contrôlée par la température). Dans le cas de la matrice UO_2 , il a été montré que ce régime (pour des gaz de fission) prédomine à partir de 1450 °C [**MATZKE-83-b**].

ii) un régime dans lequel la diffusion est induite uniquement par l'irradiation, en anglais RID (Radiation Induced Diffusion). Ce régime est prédominant dans UO_2 pour $T < 1000$ °C sous irradiation de produits de fission [MATZKE-83-b].

Il a été démontré que, dans ce régime, la diffusion de l'uranium est directement proportionnelle au taux de fissions d'après la relation (5.9).

$$D^* = A.F \tag{5.9}$$

Avec :

$$\begin{cases} D^* : \text{coefficient de diffusion apparent (en cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \\ F : \text{la densité de fission (en at.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \\ A : \text{coefficient estimé à } 1,2 \times 10^{-39} \text{ m}^5 \text{ par Matzke [MATZKE-83-b]} \end{cases}$$

iii) un régime mixte dans lequel les lacunes sont principalement créées lors de l'irradiation mais la diffusion de ces lacunes est contrôlée par la température.

A titre d'illustration de ces différents régimes, nous présentons la figure 5-1 (a) (diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'or dans l'aluminium métal) [PHILIBERT-85] et la figure 5-1 (b) (diagramme d'Arrhenius de l'autodiffusion de l'uranium et du plutonium dans UO_2 (et $UPuO_2$) irradié dans le réacteur nucléaire SILOË de Grenoble [MATZKE-83-b]).

On distingue ainsi les trois parties dominantes évoquées ci-dessus sur la figure 5-1 (a):

- la première pente (sur la partie gauche du diagramme) représente la diffusion thermique,
- le palier traduit la proportionnalité directe de la diffusion assistée par irradiation avec le flux d'irradiation
- la deuxième pente (sur la partie droite du diagramme) représente le régime mixte.

Concernant la figure 5-1 (b), seuls les deux premiers régimes ont été observés par Matzke

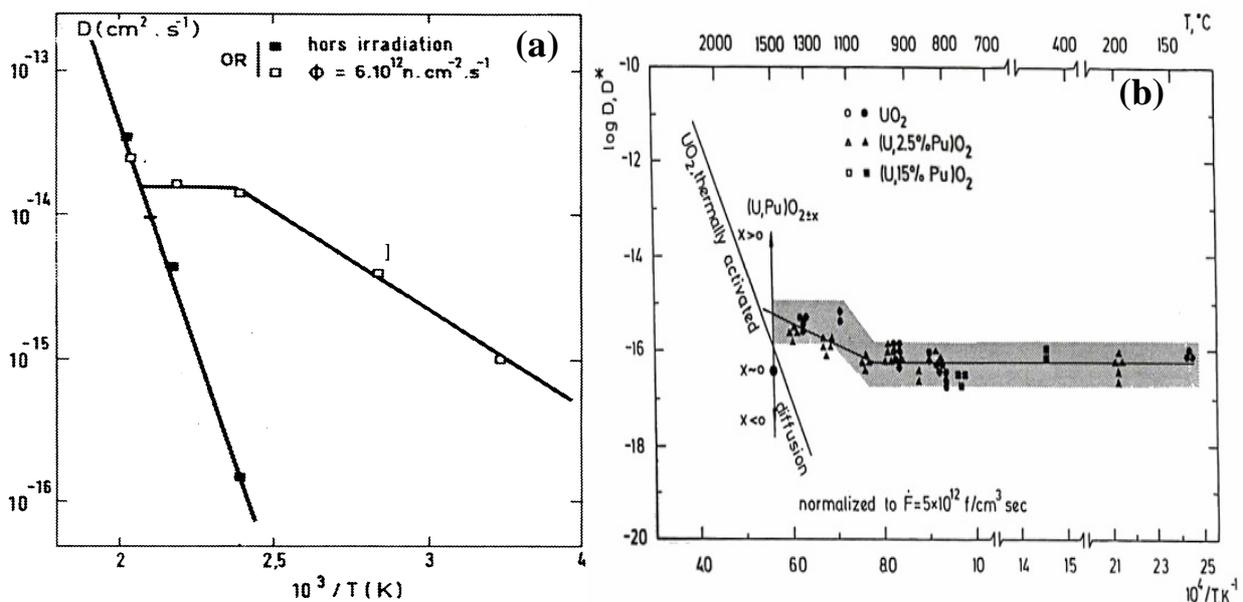


Figure 5-1 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'or dans l'aluminium métal sous irradiation de neutrons [PHILIBERT-85] (a) et diagramme d'Arrhenius de l'autodiffusion de l'uranium et du plutonium dans MO_2 avec différentes concentrations de Pu (0 ; 2,5 et 15 %) [MATZKE-83-b] (b)

II. Etude expérimentale de la diffusion sous irradiation

II. 1 Conditions d'irradiations

Nous rappelons que nous avons utilisé des échantillons d' UO_2 amincis de 200 μm pour diminuer au maximum le gradient de température.

Ces échantillons ont été implantés en $^{37}Cl^+$ à une énergie de 360 keV ($R_p = 200$ nm) et pour une dose de 10^{13} $at.cm^{-2}$ (soit 5-6 ppm au R_p).

L'irradiation est réalisée par un faisceau incident d'ions $^{127}I^{9+}$ d'énergie initiale de 63,5 MeV, l'énergie à l'entrée des échantillons d' UO_2 étant de 48 MeV pour un état de charge 21+ (cf chap. 3, p. 63).

Le tableau 5-1 rappelle les conditions expérimentales utilisées pour les quatre irradiations successives de l'étude.

Temps d'irradiation (h)	flux ($at.cm^{-2} s^{-1}$)	Température ($^{\circ}C$)	Fluence ($\times 10^{14}$) $at.cm^{-2}$
9,2	$1,5 \times 10^{10}$	30	5
3	$4,5 \times 10^{10}$	30	5
9,2	$1,5 \times 10^{10}$	250	5
3	$4,5 \times 10^{10}$	250	5

Tableau 5-1 : Conditions utilisées pour chacune des quatre irradiations par le faisceau $^{127}I^{21+}$ (48 MeV)

La simulation de la distribution de défauts créés lors de l'irradiation a été effectuée à l'aide de SRIM-03. La figure 5-2 présente la comparaison entre la distribution des atomes de ^{37}Cl implantés et celle des défauts créés par le faisceau ^{127}I .

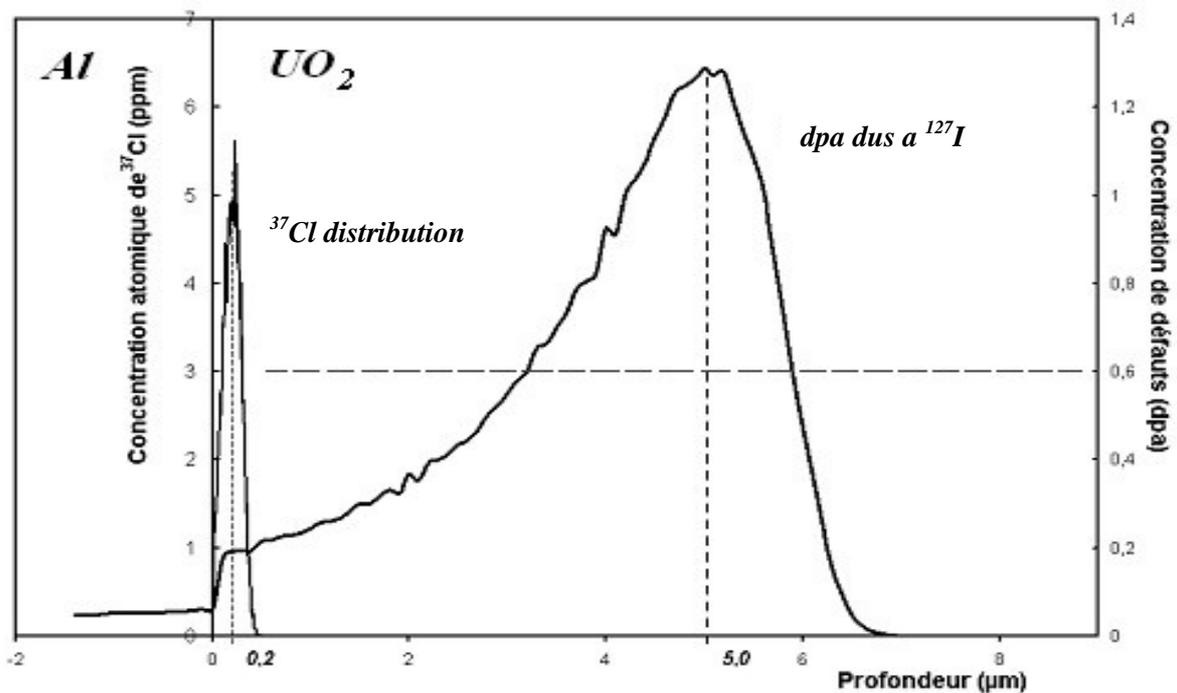


Figure 5-2 : Distribution de ^{37}Cl (360 keV pour une dose de 10^{13} $at.cm^{-2}$) dans une matrice UO_2 et distribution des défauts créés par l'irradiation de ^{127}I (63,5 MeV pour une fluence de

$5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$) dans une feuille d'aluminium et dans UO_2 . L'origine de l'axe des abscisses indique la limite entre Al et UO_2

Le maximum de la distribution des défauts se situe à environ $5 \mu\text{m}$ de la surface et le nombre moyen de défauts créés N_{UO_2} , déduit de la figure 5-2, est d'environ 0,6 dpa.

La figure 5-3 (en échelle semi-log) montre la prédominance des défauts créés par l'irradiation par rapport aux défauts issus de l'implantation de ^{37}Cl .

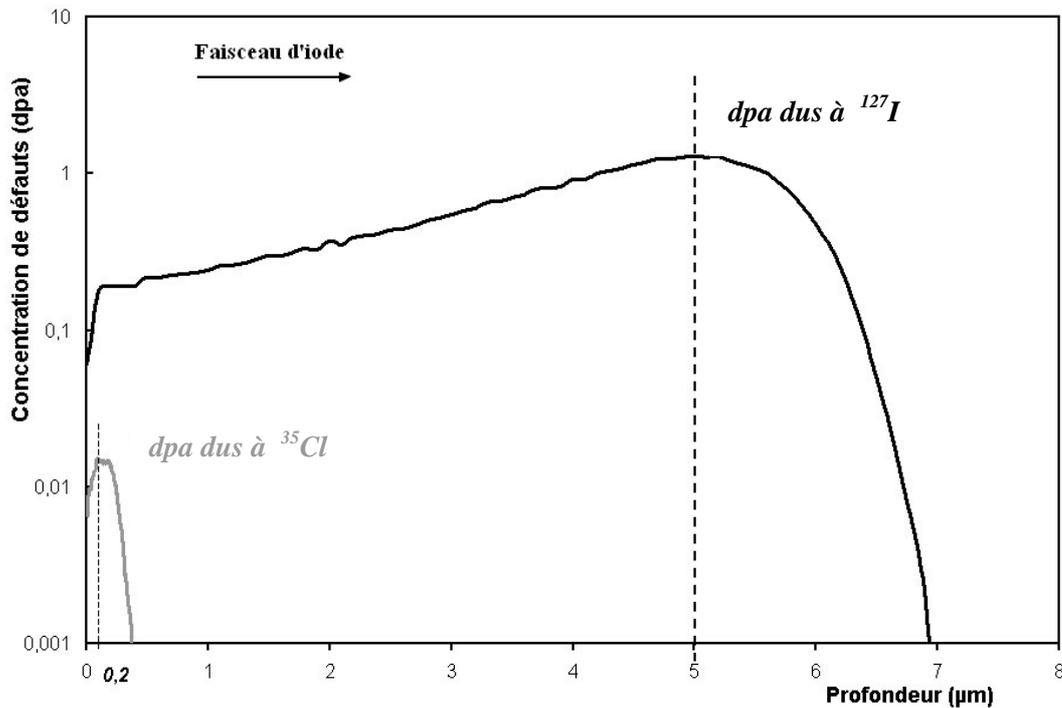


Figure 5-3 : Distribution des défauts dus à l'implantation de ^{37}Cl (dose de $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$) et dus à l'irradiation de ^{127}I (fluence de $5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$) dans UO_2 .

On observe que dans la zone d'implantation du chlore, la valeur moyenne des dpa dus à l'implantation est de 0,2. Cette valeur est environ 10 fois supérieure à celle des défauts créés par l'implantation de chlore.

II.2 Contrôle de l'état de surface des échantillons irradiés

Comme dans le chapitre 4, nous présentons la comparaison entre un échantillon d' UO_2 vierge et un échantillon d' UO_2 implanté en chlore puis irradié pendant 9,2 heures à $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette partie sont basés sur l'analyse de la bande de valence et sur celle du doublet 4f de l'uranium. Ils sont comparés aux résultats obtenus par S. Guilbert [GUILBERT-00], (cf. chap. 3, pp. 77-80).

II.2.1 Etude de la bande de valence

La figure 5-4 montre la déconvolution à l'aide de XPSpeak 4.1 du pic U_{5f} et du pic $U-O_{2p}$ issus de la bande de valence des spectres de chacun des deux échantillons UO_2 . Le spectre expérimental et la soustraction de fond utilisée sont représentés en médaillon.

Le rapport de l'intensité des pics $U(5f)$ sur $U-O(2p)$ de l'échantillon d' UO_2 irradié présente une légère évolution vis-à-vis du rapport de l'intensité des pics $U(5f)$ sur $U-O(2p)$ de l'échantillon d' UO_2 vierge. Cette évolution doit être confirmée par l'étude du doublet $U(4f)$.

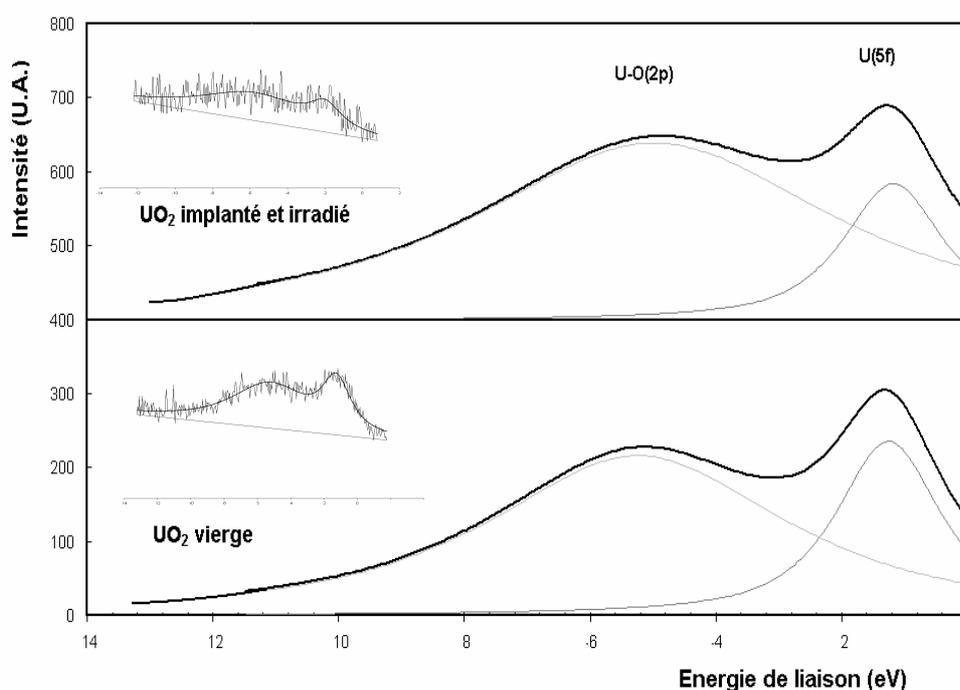


Figure 5-4 : Pics de la bande de valence déconvolués par XPSpeak 4.1 pour un échantillon d' UO_2 vierge et un échantillon d' UO_2 implanté puis irradié pendant 9,2 heures à 250°C. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon.

II.2.2 Etude du doublet 4f de l'uranium

Une attention particulière a été portée, lors de l'analyse, à l'évolution du doublet et au satellite du pic $U_{4f}^{5/2}$. La figure 5-5 présente l'ajustement du pic $U_{5f}^{5/2}$ et celui du pic $U_{5f}^{7/2}$ ainsi que le satellite du pic $U_{4f}^{5/2}$ des spectres de chacun des deux échantillons d' UO_2 . Le spectre expérimental et la soustraction de fond utilisée sont représentés en médaillon.

Le tableau 5-2 donne la valeur des positions en énergie des pics d'uranium ainsi que leur largeur à mi hauteur.

	$U_{4f}^{7/2}$		$U_{4f}^{5/2}$	
	<i>position</i>	<i>largeur</i>	<i>position</i>	<i>largeur</i>
UO_2 vierge	380,8 eV	2,9 eV	391,7 eV	3,1 eV
UO_2 implanté puis irradié	381,2 eV	3,0 eV	392,1 eV	3,2 eV

Tableau 5-2 : Valeurs des énergies de liaison des orbitales U_{4f} et des largeurs des pics, obtenues lors de l'analyse d'un échantillon d' UO_2 vierge et d'un échantillon d' UO_2 implanté en ^{37}Cl et irradié.

La présence du satellite indique un état d'oxydation inférieur à U_3O_8 en surface par comparaison avec les spectres de S. Guilbert (*cf. chap.3, p. 79*). Le tableau 5-2 indique un décalage en énergie non significatif des pics U_{4f} , (l'erreur associée est de 0,2 eV) ainsi qu'un léger élargissement des pics correspondant à l' UO_2 irradié.

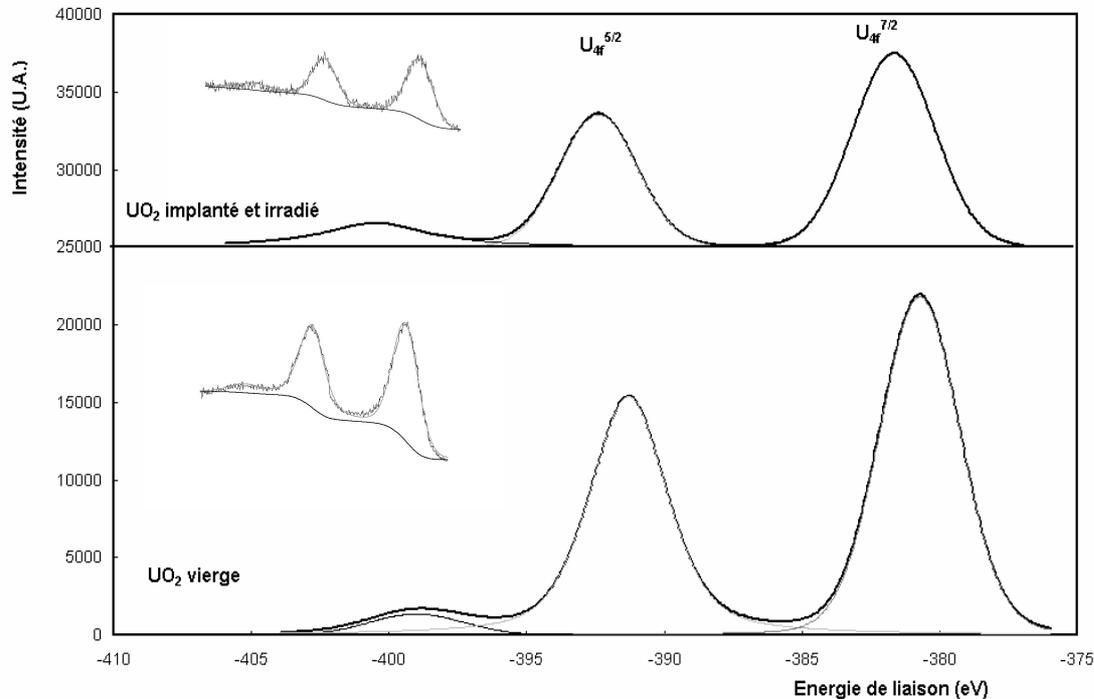


Figure 5-5 : Pics $U_{4f}^{5/2}$, son satellite associé et $U_{4f}^{7/2}$ ajustés par XPSpeak 4.1 pour un échantillon d' UO_2 vierge et un échantillon d' UO_2 implanté puis irradié avec un faisceau d' $^{127}I^{21+}$ à 63,5 MeV. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon

II.2.3 Conclusion

La comparaison des spectres de la bande de valence et du doublet U_{4f} correspondant à l'échantillon vierge et à l'échantillon irradié indique qu'il n'y a pas d'évolution significative de stœchiométrie de surface après irradiation. Nous considérerons que l'étude de la diffusion sous irradiation va donc être menée dans un matériau homogène proche de UO_{2+x} (*cf chap. 4, p. 91*).

II.3 Résultats expérimentaux

Les quatre échantillons irradiés ainsi qu'un échantillon tel qu'implanté ont été analysés par SIMS avec la source Cs^+ . Les figures 5-6 et 5-7 présentent l'évolution des profils de chlore implanté dans UO_2 en fonction de la température respectivement pour un flux d'irradiation de $1,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

A partir des figures 5-6 et 5-7, on observe :

- un élargissement des gaussiennes cohérent avec un phénomène de diffusion,
- une accumulation de chlore en surface particulièrement important à 250 °C,
- un léger déplacement du sommet des profils d'implantation vers la profondeur. En effet, le déplacement maximum observé est de 18 nm, ce qui est de l'ordre de l'erreur associée à la conversion temps abrasé-profondeur.

L'aire sous les pics de surface observé dans ces expériences est bien plus importante que pour la diffusion thermique, traduisant un gain en chlore important dans les 80 premiers nanomètres de la surface.

De manière similaire au chapitre 4, nous avons évalué ce gain par la relation :

$$\% \text{ gain en surface} = \frac{\int_0^e c(x,t)dx - \int_0^e c(x,0)dx}{\int_0^e c(x,t)dx} \cdot 100$$

De plus, nous avons vérifié qu'il n'y avait pas un gain de chlore *global* dans l'échantillon provenant d'une source autre que le chlore implanté. La relation permettant ce calcul est la suivante :

$$\% \text{ gain global} = \frac{\int_0^{e'} c(x,t)dx - \int_0^{e'} c(x,0)dx}{\int_0^e c(x,t)dx} \cdot 100$$

Avec : e (borne supérieure d'intégration), la région des 80 premiers nanomètres de la surface pour les profils correspondant à T = 250°C et 30 nm pour T = 30°C (,
e' (borne supérieure d'intégration), la région des 800 premiers nanomètres de la surface (soit le profil entier),

$\int_0^e c(x,0)dx$: aire du profil de concentration de chlore initial (non irradié),

$\int_0^e c(x,t)dx$: aire du profil de concentration du chlore dont l'échantillon a été irradié.

Le tableau 5-3 présente ces résultats.

	gain en surface (%)	gain global (%)
$1,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 30 °C	26	3
$1,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 250 °C	81	24
$4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 30 °C	31	4
$4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 250 °C	84	28

Tableau 5-3 : Evolution des teneurs en chlore en fonction des conditions d'irradiation

Comme le montre le tableau 5-3, les échantillons irradiés à 250°C se caractérisent par un gain global de chlore qui semble indépendant du flux. Nous avons également évalué la quantité de chlore dans les 80 premiers nanomètres correspondant au pic de surface. Un enrichissement en chlore est observé dans cette zone. Il est particulièrement important (>80%) sur les échantillons irradiés à 250°C.

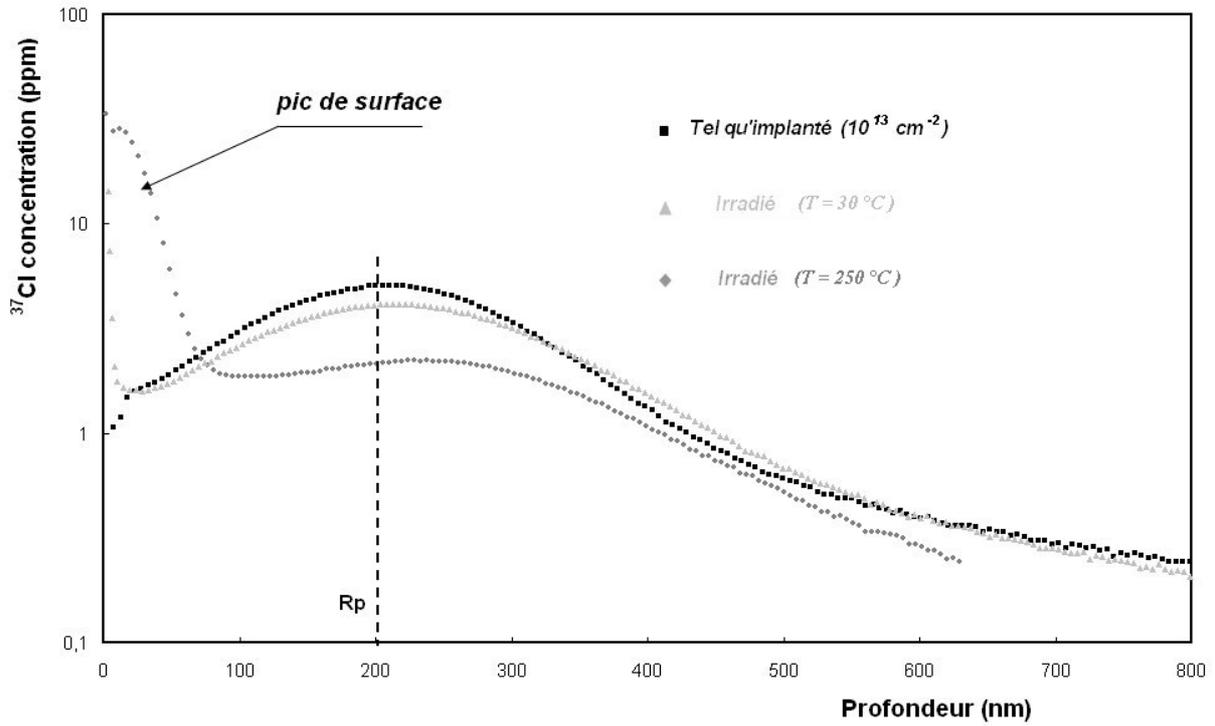


Figure 5-6 : Evolution des profils de ^{37}Cl implantés en fonction de la température pour un flux d'irradiation de ^{127}I de $1,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

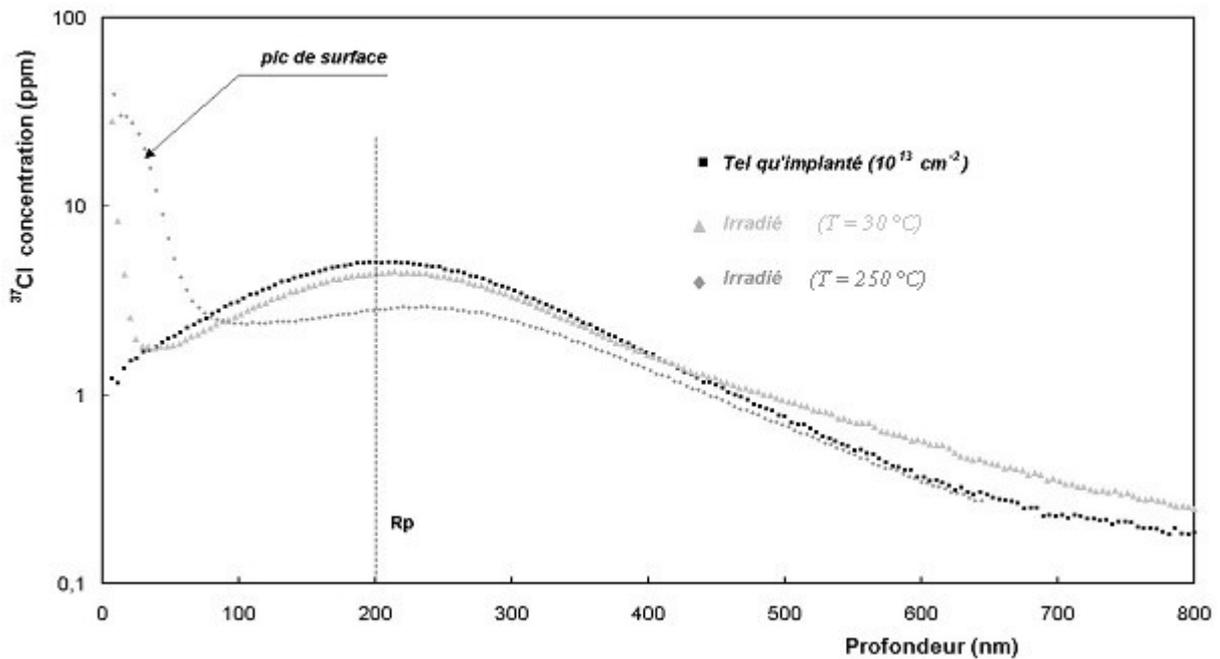


Figure 5-7 : Evolution des profils de ^{37}Cl implantés en fonction de la température pour un flux d'irradiation de ^{127}I de $4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

II.4 Modélisation des résultats obtenus par SIMS

Dans cette partie, nous présentons la modélisation utilisée, les coefficients de diffusion déduits de cette modélisation et nous présentons le diagramme d'Arrhenius du chlore dans UO_2 .

II.4.1 Extraction des coefficients de diffusion du ^{37}Cl implanté

La modélisation des résultats est réalisée de manière similaire à celle présentée dans le chapitre 4 (mêmes conditions aux limites). Nous avons donc utilisé l'équation générale (4.5). Cependant, puisqu'aucun transport significatif n'est observé, le terme relatif au transport, est ici négligé. On peut donc écrire la relation suivante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k C \quad (5.10)$$

Avec :

- C** : la concentration élémentaire de chlore,
- D** : le coefficient de diffusion apparent (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- k** : le taux de perte (en s^{-1})

La figure 5-8 présente un exemple d'ajustement sur un profil expérimental (irradié pendant 9,2 heures à température ambiante).

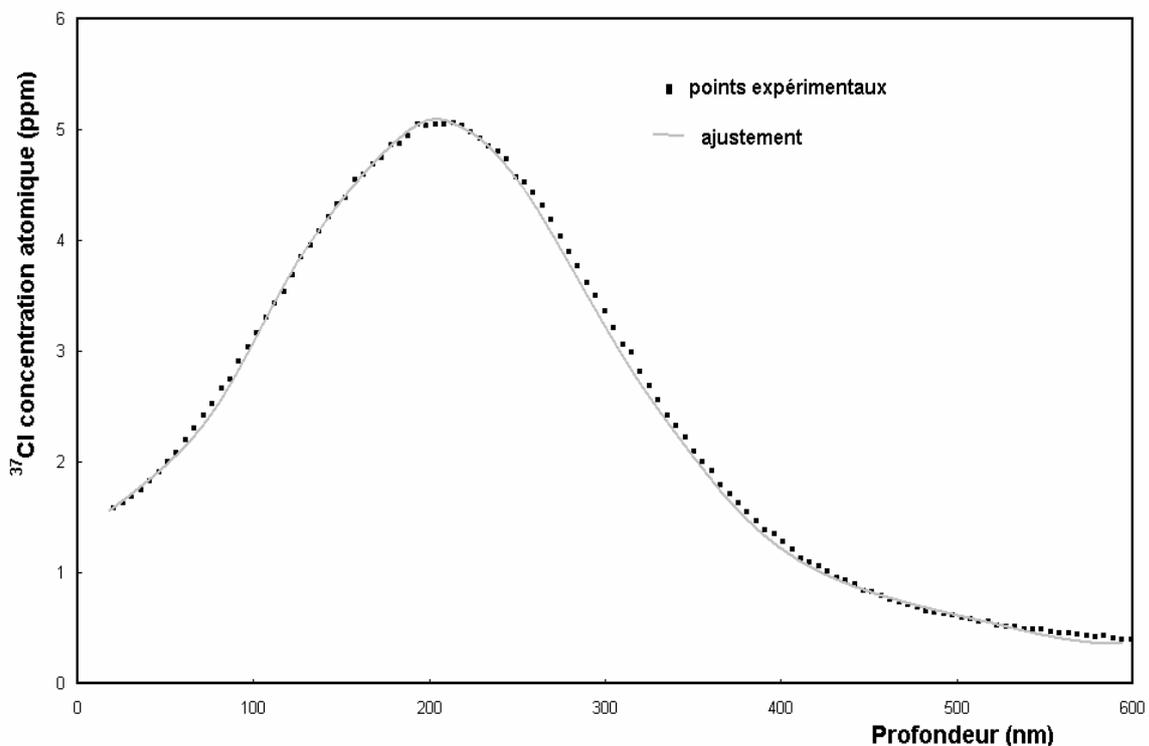


Figure 5-8 : Exemple d'ajustement d'un spectre d'un échantillon d' UO_2 irradié à température ambiante

Le tableau 5-4 résume les différentes valeurs des paramètres utilisées pour ajuster les spectres expérimentaux.

	$1,5 \times 10^{10}$ at.cm ⁻² .s ⁻¹ 30 °C	$1,5 \times 10^{10}$ at.cm ⁻² .s ⁻¹ 250 °C	$4,5 \times 10^{10}$ at.cm ⁻² .s ⁻¹ 30 °C	$4,5 \times 10^{10}$ at.cm ⁻² .s ⁻¹ 250 °C
D (cm ² .s ⁻¹)	(5,0 ± 0,4) x 10 ⁻¹⁵	(2,1 ± 0,4) x 10 ⁻¹⁴	(5,5 ± 0,5) x 10 ⁻¹⁵	(2,8 ± 0,4) x 10 ⁻¹⁴
k (s ⁻¹)	(5,6 ± 0,2) x 10 ⁻⁶	(2,7 ± 0,3) x 10 ⁻⁵	(9,9 ± 0,2) x 10 ⁻⁶	(3,1 ± 0,2) x 10 ⁻⁵

Tableau 5-4 : Valeurs des paramètres d'ajustement D et k.

Nous observons qu'à une température donnée, la valeur de D varie peu en fonction du flux d'irradiation. Par contre, pour un même flux, la valeur de D varie d'environ un facteur 4 lorsqu'on augmente la température. Nous rappelons que le terme k est un artefact du à la modélisation (*cf. chap. 4, pp. 106-107*).

II.4.2 Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de ³⁷Cl sous irradiation

Nous avons ensuite rassemblé les valeurs des coefficients de diffusion du chlore hors et sous irradiation avec ceux de l'uranium déterminés par Matzke [MATZKE-83-b]. Le résultat est présenté sur la figure 5-9. Les observations suivantes peuvent être énoncées :

- Les droites d'Arrhenius correspondant à la diffusion thermique du chlore et de l'uranium sont relativement parallèles indiquant une énergie d'activation d'énergie proche. La différence principale est que le chlore diffuse plus rapidement,
- La diffusion sous irradiation de l'uranium a été retracée à partir de la relation $D^* = A.F$ définie par Matzke ($A = 1,2 \times 10^{-29} \text{ cm}^5$) en utilisant les flux de nos expériences ($3 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $9 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Une droite de pente nulle est ainsi obtenue puisque la diffusion ne dépend pas de la température. Les points expérimentaux de la diffusion du chlore sous irradiation varient avec la température et non avec le flux d'irradiation.

Le tableau 5-5 présente la comparaison des valeurs de D calculées par la relation $D^* = A.F$ aux valeurs expérimentales obtenues. Nous pouvons observer qu'à bas flux, il y a un ordre de grandeur d'écart entre la valeur calculée et la valeur obtenue sous irradiation à température ambiante A plus haut flux, la valeur calculée est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale obtenue à 30°C. Pour les deux flux, l'élévation de température à 250°C accélère la diffusion d'un facteur 4 environ.

	$F = 1,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$F = 4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
D calculé ($D^* = A.F$)	5×10^{-16}	$1,2 \times 10^{-15}$
D expérimental ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)	5×10^{-15}	$5,5 \times 10^{-15}$
D expérimental ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$)	$2,1 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-14}$

Tableau 5-5 : Comparaison des coefficients de diffusion calculés et expérimentaux

Cette étude montre donc que les coefficients de diffusion sous irradiation du chlore dans UO_2 ne sont pas purement athermiques.

Cette conclusion est cependant à nuancer pour deux raisons :

- Notre étude n'a été menée qu'à deux températures. Des expériences complémentaires à des températures intermédiaires et supérieures devront être réalisées.
- De plus, comme le montre la figure 5-9, Matzke a tracé une « zone athermique » et non une droite dans laquelle les coefficients de diffusion peuvent varier d'un ordre de grandeur pour une même température.

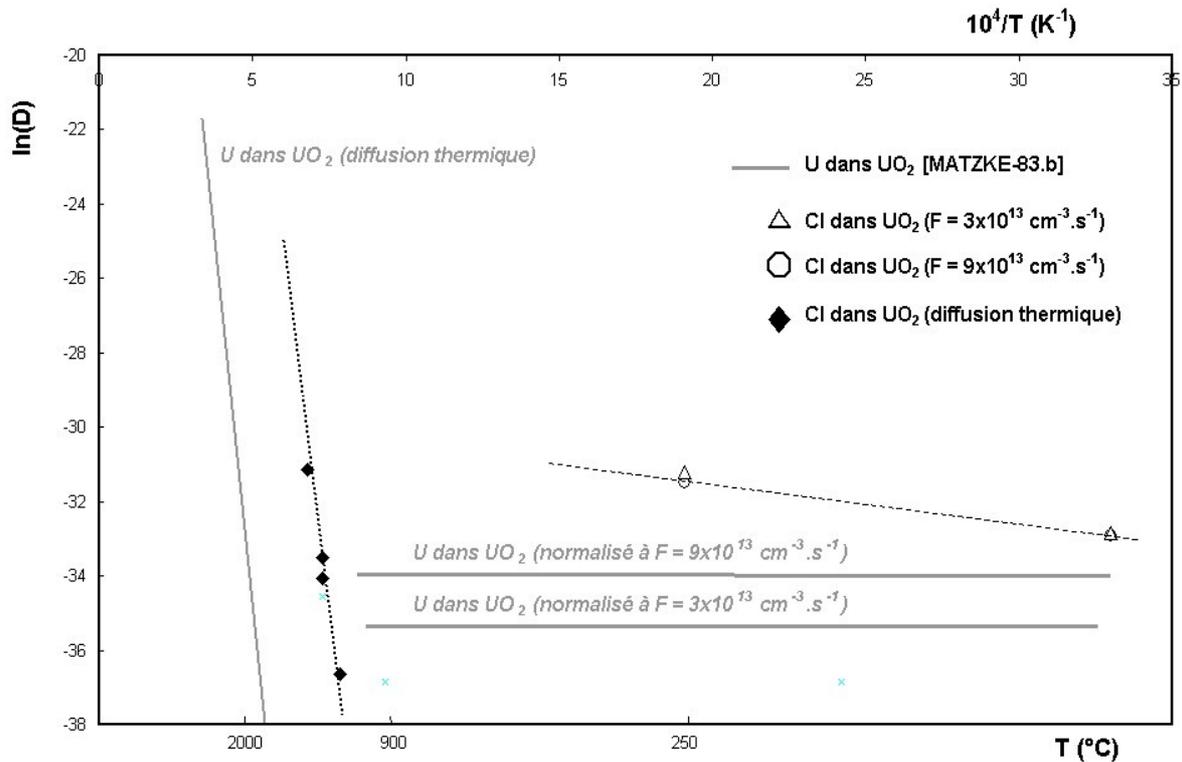


Figure 5-9 : Diagramme d'Arrhenius du chlore et de l'uranium dans UO_2

A partir de cette étude, nous avons pu estimer une énergie d'activation d'environ 0,1 eV. Cette faible valeur indique que le coefficient de diffusion sous irradiation est peu dépendant de la température. Elle peut-être rapprochée des 0,3 eV trouvée par Van Sambeek *et al.* [VAN SAMBEEK-98] qui ont étudié l'effet de l'irradiation avec des ions Kr de 2 MeV sur la diffusion du calcium et du zirconium dans MgO .

Ces énergies d'activation restent faibles et traduisent un régime mixte dans lequel l'irradiation prédomine.

III Discussion des résultats

Nous allons discuter dans cette partie les hypothèses permettant d'expliquer les phénomènes observés à partir de nos résultats expérimentaux, à savoir le gain de chlore et la diffusion.

III.1 Hypothèse pour expliquer le gain de chlore

Afin d'expliquer l'accumulation de chlore en surface, nous pouvons émettre l'hypothèse du piégeage du chlore par les défauts de polissage comme cela a été montré pour la diffusion thermique.

Cependant, l'aire sous le pic de surface, calculée pour les échantillons irradiés à 250 °C, montre un gain de chlore par rapport à la dose initialement implantée. Afin d'expliquer l'origine de ce gain de chlore en surface nous avons analysé le signal du ^{35}Cl en même temps que le signal du ^{37}Cl sur l'échantillon irradié pendant 9,2 heures à 250 °C.

Lors d'analyses SIMS complémentaires, un courant primaire plus faible ($I \sim 5 \text{ nA}$) a été utilisé pour mieux caractériser les distributions de ^{35}Cl et de ^{37}Cl en surface. Le résultat est présenté sur la figure 5-10.

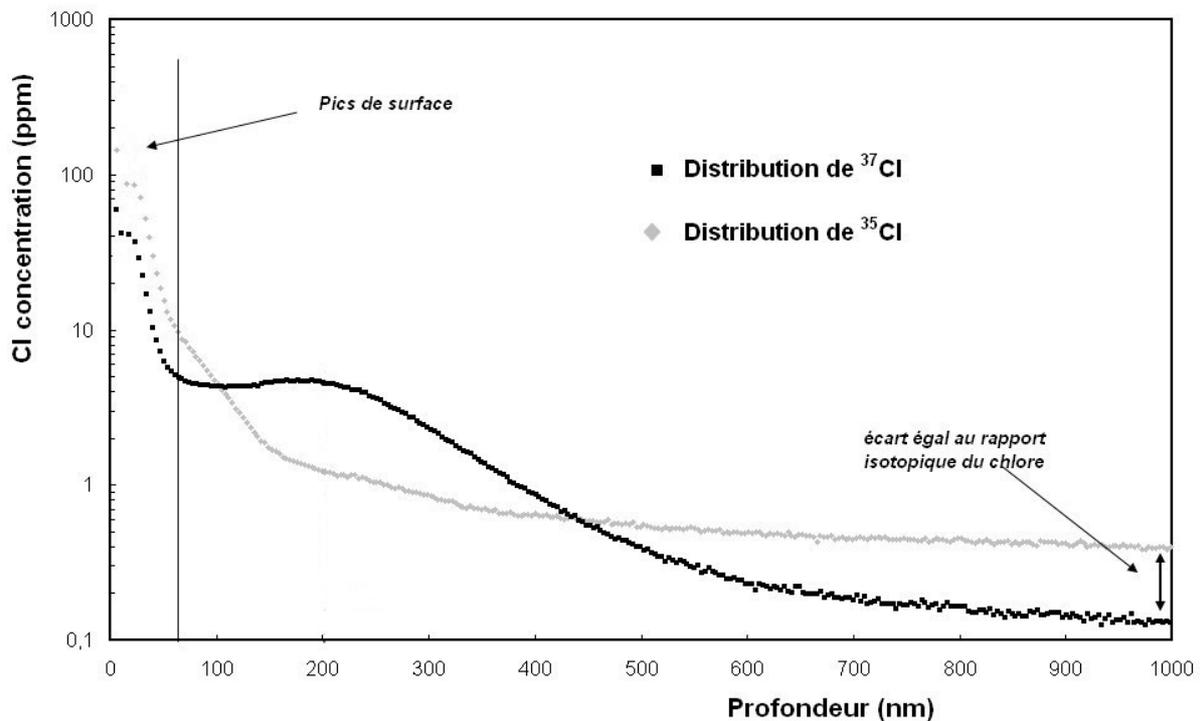


Figure 5-10 : Comparaison des profils du ^{37}Cl et du ^{35}Cl d'un échantillon irradié à 250°C avec un flux de $4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Nous observons que le ^{35}Cl est bien présent en surface et que le rapport $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ est proche de celui du chlore naturel.

On peut calculer que la concentration en chlore dans le pic de surface est de 2×10^{11} at.cm⁻² et qu'elle est du même ordre de grandeur que la quantité de chlore présente dans les 5 premiers µm (zone affectée par l'irradiation) en utilisant la relation (5.11).

$$N = \frac{x \cdot \rho}{M} \cdot d \cdot C \cdot N_A \quad (5.11)$$

Avec :

- x, le nombre d'atomes constitutifs de la matrice (3 pour UO₂)
- ρ, la masse volumique de la matrice (ρ_{UO₂} = 10,75 g.cm⁻³)
- M, la masse molaire de la matrice (M_{UO₂} = 270 g.mol⁻¹)
- C, la concentration atomique de chlore estimée à 0,5 ppm
- N, le nombre d'atomes de chlore constitutif (par surface unitaire) sur une distance d.

L'hypothèse qui est donc proposée pour expliquer le gain de chlore observé, est une diffusion accélérée du chlore constitutif sous irradiation à 250°C. Le chlore constitutif pourrait migrer rapidement en direction de la surface grâce aux défauts ponctuels créés par l'irradiation, dans un domaine où le dépôt d'énergie est majoritairement nucléaire. Cette diffusion serait donc accélérée sous l'effet de la température.

Cette hypothèse est corroborée par le fait que sous irradiation avec des particules alphas de 3 MeV, à 600 °C (dépôt d'énergie majoritairement électronique), aucune diffusion du chlore n'est observée (Fig. 5-11) dans UO₂.

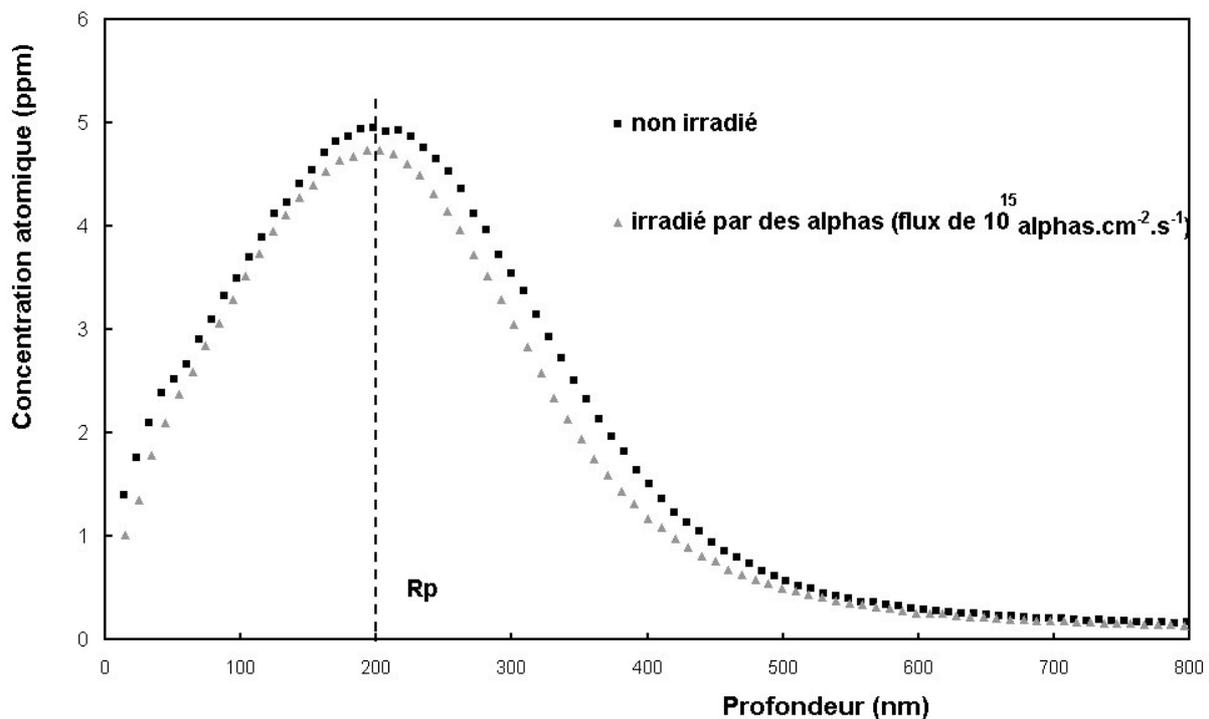


Figure 5-11 : Evolution d'un profil de chlore implanté en ^{37}Cl (10^{13} at.cm² / 360 keV) irradié à 600 °C par un flux d' $^3\text{He}^+$ de 10^{15} alphas.cm⁻².s⁻¹

III.2 Discussion sur les coefficients de diffusion

Nous avons vu que Matzke considère que le processus de diffusion sous irradiation ne dépend que du flux d'irradiation. Dans ce cas, il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion par la relation d'Einstein (5.12) [MULLER-88], [BERERD-06]

$$D_{\text{irr}} = \frac{1}{6} \cdot \Gamma \cdot R^2 \quad (5.12)$$

Avec : R^2 le déplacement quadratique moyen d'un atome de chlore dans la cascade de collisions induite par l'irradiation

$\Gamma = \alpha \cdot f$, où α est le nombre de sauts atomiques et f est le taux de déplacement atomique (dpa.s⁻¹).

La connaissance du nombre de sauts atomiques donne des informations concernant le mécanisme de diffusion : la diffusion atomique s'effectue soit grâce à la diffusion de défauts ponctuels ou soit par des défauts étendus (dislocations, joints de grains, ...). D'après le modèle proposé par Peak *et al.* [PEAK-85], une forte valeur de α indique une diffusion influencée par des défauts étendus créés principalement dans la pointe thermique des cascades de collisions.

Pour notre expérience, nous avons considéré un nombre moyen de dpa égal à 0,2 (autour de la zone d'implantation du chlore).

Pour évaluer R , nous avons simulé par SRIM l'irradiation d'ions ¹²⁷I dans une matrice UO₂ contenant 10 ppm de ³⁷Cl (valeur minimum possible dans SRIM). Nous obtenons ainsi l'énergie de recul du chlore (139 keV). Le pouvoir d'arrêt total du chlore dans UO₂ à cette

énergie est $\frac{dE}{dx} = 1050 \text{ keV}/\mu\text{m}$ et le parcours projeté du chlore à cette énergie est d'environ

80 nm.

Nous avons pris, à titre d'exemple, le flux de $4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Dans ce cas, le temps d'irradiation est de 10800 s, ce qui permet d'obtenir un le taux de déplacement atomique f de $2 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$. Cette approche permet de déterminer les valeurs de α pour nos coefficients de diffusion sous irradiation que nous comparons avec le α du coefficient calculé par $D^*=A.F$. (Tableau 5-6)

$D \text{ (cm}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$1,2 \times 10^{-15} *$	$5,5 \times 10^{-15}$	$2,8 \times 10^{-14}$
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	-	30	250
α	26	34	124

Tableau 5-6 : Valeurs de α en fonction des coefficients de diffusion sous irradiations mesurés expérimentalement et * indique une valeur calculée à l'aide de $D^*=A.F$

Pour le flux de $4,5 \times 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, les valeurs de α se rapportant au D calculé et le D correspondant aux échantillons irradiés à 30 °C sont proches et faibles. Nous pouvons donc en déduire que la diffusion se fait principalement par des défauts ponctuels qui sont les paires de Frenkel. Par contre, la valeur de 124 (environ 4 fois supérieure) pour l'irradiation à 250 °C montre que la diffusion est accélérée, probablement par des défauts étendus.

IV. Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats expérimentaux de la diffusion sous irradiation par un ion lourd du chlore dans UO_2 . Dans ce chapitre, nous avons pu mesurer expérimentalement des coefficients de diffusion du chlore implanté dans UO_2 sous irradiation en température. Cette expérience permet une approche assez réaliste de l'effet des produits de fission sur la diffusion du chlore dans le combustible.

A titre de comparaison, le tableau 5-7 présente les différents coefficients de diffusion mesurés expérimentalement (thermiques et sous irradiation) et extrapolés aux basses températures (*obtenue dans le chap. 4*)

T (°C)	30	250	1000	1100	1200
D thermique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$\sim 10^{-70}$ ⁽¹⁾	$\sim 10^{-43}$ ⁽¹⁾	$(1,2 \pm 0,2)$ $\times 10^{-16}$	$(2,2 \pm 0,3)$ $\times 10^{-15}$	(3 ± 2) $\times 10^{-14}$
D* ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) F=1,5x10¹⁰ cm⁻².s⁻¹	$(5 \pm 0,4)$ $\times 10^{-15}$	$(2,1 \pm 0,4)$ $\times 10^{-14}$	*	*	*
D* ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) F=4,5x10¹⁰ cm⁻².s⁻¹	$(5,5 \pm 0,5)$ $\times 10^{-15}$	$(2,8 \pm 0,4)$ $\times 10^{-14}$	*	*	*

Tableau 5-7 : Valeurs des coefficients de diffusion (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) thermiques et sous irradiations mesurés expérimentalement. ⁽¹⁾ indique une valeur extrapolée et * une valeur non renseignée

Les coefficients de diffusion apparents du chlore implanté sont nettement supérieurs aux valeurs des coefficients de diffusion thermiques mesurés dans le chapitre 4. Ceci témoigne de la prédominance de la contribution de l'irradiation D_{irr} dans le processus de diffusion du chlore dans UO_2 . Toutefois, un léger effet de la température a été observé et conduit à une valeur d'énergie d'activation de 0,1 eV. La diffusion du chlore sous irradiation n'est donc pas purement athermique.

Nous avons également observé une accumulation de chlore en surface qui est essentiellement reliée à une diffusion rapide du chlore constitutif sous l'effet de l'irradiation à 250 °C. Le chlore semble provenir d'une région dans laquelle le dépôt d'énergie nucléaire prédomine. Cette hypothèse reste à confirmer

De plus, de même que nous l'avons proposé dans le chapitre 4, il est possible que cette accumulation soit liée à l'existence de défauts de volumes libres importants. Cette hypothèse reste à confirmer par des analyses complémentaires : spectroscopie d'annihilation de positons, microscopie électronique, ...

Chapitre 6 :

Sites d'accueil du chlore dans UO_2 : approche par calculs ab initio

Après avoir déterminé expérimentalement les coefficients de diffusion apparents du chlore dans le dioxyde d'uranium, nous allons maintenant déterminer, par calculs ab initio, le site d'accueil du chlore dans le réseau UO_2 . Cette étude, réalisée en collaboration avec P. Sautet, nous permettra d'avoir des informations complémentaires pour la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la diffusion du chlore dans UO_2 .

Les méthodes de calcul ab initio se proposent de déterminer l'énergie d'un système (noyaux + électrons) par la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant seulement comme données : le numéro atomique, la configuration électronique des atomes mis en jeu, la constante de Planck et le rayon atomique de Bohr. L'obtention de cette énergie donne alors accès aux propriétés du cristal étudié (propriétés d'équilibre, structurales, électroniques, magnétiques, ...)

La première partie de ce chapitre est consacrée à valider notre approche en testant les potentiels PAW (Projected Augmented Wave) de l'uranium et de l'oxygène. Ces tests de potentiels consistent à vérifier les propriétés d'équilibre, de structure et les propriétés électroniques de l'uranium métal puis du cristal UO_2 . Nous présentons ensuite le détail des calculs de l'énergie de formation des défauts par l'introduction du potentiel chimique. Enfin, nous exposons les calculs portant sur l'énergie de formation des défauts de chlore dans UO_2 .

I. Test des potentiels PAW de l'uranium et de l'oxygène

Dans un premier temps, nous indiquerons le protocole des tests réalisés puis, dans un second temps, nous comparerons nos résultats avec les données de la littérature.

I.1 Méthode de calcul

Nous avons utilisé le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [VASP] qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Comme nous ne faisons pas appel à de nouveaux développements de cette théorie, nous considérons la DFT comme un outil connu. Un aperçu théorique est cependant présenté dans l'annexe 4.

Parmi les approximations possibles qui sont celles de la densité locale (LDA) et des gradients généralisés (GGA), nous avons choisis d'effectuer tous nos calculs dans l'approximation GGA. En effet, il a été montré, notamment pour le réseau UO_2 [FREYSS-05], que la GGA donne de meilleurs résultats que la LDA pour le calcul des propriétés structurales.

Les potentiels utilisés sont les potentiels PAW (Projected Augmented Wave [BLOCH-94]), générés par Kresse et al. [KRESSE-99]. Le terme d'échange-corrélation est évalué par la fonctionnelle PERDEW-WANG de 1991 [WANG-91]. L'énergie de coupure est celle spécifiée par les potentiels et est suffisante pour assurer une bonne convergence du calcul d'énergie.

La zone de Brillouin a été construite avec une grille $8 \times 8 \times 8$ de Monkhorst-Pack [MONKHORST-76] contenant suffisamment de points k pour assurer une bonne convergence du calcul d'énergie.

I.2 Propriétés testées

Cette partie présente les propriétés que nous avons testées pour éprouver les potentiels PAW de l'uranium et de l'oxygène. Les paramètres physiques testés sont les suivants :

- Le volume d'équilibre par atome et les paramètres de maille associés,
- le module de compressibilité (« bulk modulus ») : $B_0 = \frac{\Delta P}{\Delta V} \cdot V_0$ qui mesure le changement de pression ΔP lors d'une compression de volume ΔV , V_0 étant le volume d'équilibre du système,
- l'énergie de cohésion E_{co} du cristal,
- la mesure de la largeur énergétique de la bande interdite (le gap)

Pour tester les deux premières propriétés, nous avons tracé l'évolution de l'énergie E en fonction du volume V de la maille (ou du paramètre de maille dans le cas d'une maille cubique). Un ajustement de ces points calculés par VASP est alors réalisé par l'équation d'état isotherme de Birch-Murnaghan [BIRCH-47] présentée en (6.1). Le volume V_0 d'équilibre correspond à la position du minimum de la courbe d'énergie E_0 . Le module de compressibilité B_0 est représenté par la courbure en ce point (B'_0 étant la dérivée de B_0).

$$E(V) = E_0 + \frac{9 \cdot V_0 \cdot B_0}{16} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \cdot B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (6.1)$$

Un exemple d'ajustement de la variation de l'énergie d'une maille UO_2 en fonction de son paramètre de maille est présenté sur la figure 6-1.

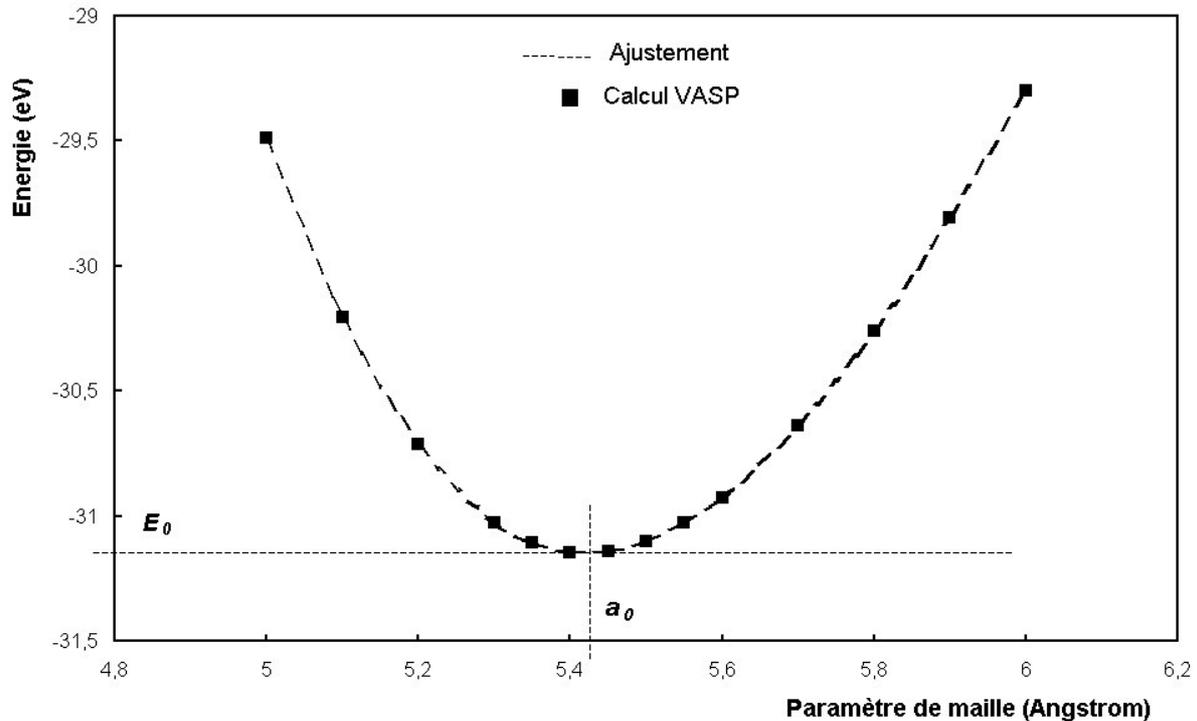


Figure 6-1 : Ajustement par l'équation d'état de Birch-Murnaghan de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille dans le cas de la maille cubique UO_2

L'énergie de cohésion d'un cristal est obtenue par la différence énergétique entre le cristal considéré et la somme des atomes le constituant. L'énergie atomique de chaque constituant est calculée en isolant l'atome dans une « boîte » cubique de 10 \AA^3 .

La valeur du gap est obtenue en calculant la densité d'états électroniques (DOS en anglais) du cristal. Il est ensuite possible de visualiser les différentes bandes électroniques obtenues pour déterminer l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous rappelons que l'énergie de Fermi détermine le remplissage des bandes.

Il est également possible d'étudier les densités d'états locales (LDOS) en projetant les densités d'états sur des orbitales spécifiques pour vérifier le rôle de chaque orbitale sur l'état de charge total.

I.3 Résultats

I.3.1 Tests du potentiel uranium sur l'uranium métal

L'uranium possède plusieurs formes allotropiques qui sont α -U, (orthorhombique), bct-U (quadratique à faces centrées), bcc-U (cubique centré) et fcc-U (cubique à faces centrées). Il est à noter que la phase α -U existe à l'état naturel à des conditions de température et de pression normales.

Nous nous proposons par la suite de tester le potentiel uranium sur deux de ses phases : α -U et fcc-U. Le tableau 6-1 résume les propriétés structurales de ces deux composés.

	Symétrie (groupe d'espace)	Paramètres de maille (pm)	Positions de Wyckoff
α -U	Orthorhombique (Cmcm)	a = 285,4 b = 587,0 c = 495,5	(4c) $\left\{ \begin{array}{l} (-y ; +y ; + 0,25) \\ (+y ; -y ; -0,25) \end{array} \right.$ y = 0,102
fcc-U	Cubique (Fm $\bar{3}$ m)	*	(4a) : (0 ; 0 ; 0)

Tableau 6-1 : Propriétés cristallographiques de α -U et fcc-U. * indique une valeur non déterminée expérimentalement [YOO-98][KITTEL-98]

Le tableau 6-2 donne le volume d'équilibre de la cellule unitaire, le module de compressibilité et l'énergie de cohésion obtenus par nos calculs en GGA pour les structures α -U et fcc-U. Les valeurs expérimentales correspondantes ainsi que les données obtenues par Freyss *et al.* avec le code ABINIT sont rappelées à titre de comparaison. Nous rappelons que le gap n'est pas indiqué puisque l'uranium est un métal.

	Expérience		Freyss (PP-GGA)		Ce travail (PAW-GGA)	
	[YOO-98]		[FREYSS-05]			
	α -U	fcc-U	α -U	fcc-U	α -U	fcc-U
Volume de maille (\AA^3)	83	*	80	86	81	88
Bulk modulus (GPa)	139	*	143	116	144	114
Energie de cohésion E_{co} (eV/U)	5,4	*	5,1	4,8	6,0	5,7

Tableau 6-2 : Propriétés calculées pour les phases allotropiques α -U et fcc-U. * indique des valeurs non déterminées expérimentalement (PP signifiant Pseudo Potentiel)

Nous pouvons donc conclure que le code VASP, avec le potentiel PAW-GGA de l'uranium, donne d'excellents résultats pour le volume de maille et le module de compressibilité. L'énergie de cohésion est cependant un peu sur-estimée (environ 10 %).

1.3.2 Test des potentiels U et O sur le cristal UO_2

Les propriétés cristallographiques et électroniques de UO_2 sont données dans le chapitre 2 (pp. 39-42). Nous calculons comme précédemment le volume d'équilibre de la cellule unitaire, le module de compressibilité, l'énergie de cohésion et le « gap » (Tableau 6-3). Les valeurs expérimentales correspondantes ainsi que des données calculées extraites de la littérature sont indiquées à titre comparatif.

	Expérience (chap. 2) [BAER-80]	Petit (LMTO ^a -LDA) [PETIT-97]	Freyss (PP-GGA) [FREYSS-05]	Boettger (LCGTO-FF ^b) [BOETGER-00]	Ce travail (PAW-GGA)
Paramètre de maille a_0 (Å)	5,46	5,25	5,40	5,50	5,43
Bulk Modulus (GPa)	207	252	194	184	191
Energie de cohésion (eV/ UO_2)	22,3	18,6	24,6	*	23,7
Gap (eV)	2,0	*	*	*	*

^aLMTO : Linear Muffin-Tin Orbital ^bLCGTO-FF : Linear Combinations of Gaussian-type Orbitals-Fitting Function

Tableau 6-3 : Propriétés structurales et électroniques de la matrice UO_2 . * indique des valeurs non déterminées

Les propriétés structurales de l' UO_2 sont bien simulées par les potentiels PAW de l'uranium et de l'oxygène. Cependant et quelle que soit la méthode employée (LMTO-LDA, PAW-GGA, LCGTO-FF), l'énergie de Fermi se situe au milieu de la bande de valence. Ceci traduit un caractère métallique en désaccord avec les propriétés de semi-conducteurs trouvées expérimentalement (gap de charge de l'ordre de 2 eV).

La figure 6-2 présente la projection des densités d'états sur les orbitales U(5f), U(6d) et O(2p). Cette figure met en évidence le caractère prédominant des électrons 5f dans la région de l'énergie de Fermi (ce sont les plus intenses). Or, l'énergie de Fermi est présente au milieu de la bande électronique de ces électrons (5f) de l'uranium ce qui indique que la méthode employée (GGA) simule mal les effets quantiques inhérents aux électrons de valence de l'uranium.

Devant la limite de la LDA et de la GGA, nous nous sommes intéressés à d'autres méthodes, développées pour mieux caractériser le comportement des électrons 5f de l'uranium.

UO_2 est un isolant de Mott-Hubbard et c'est cette propriété que nous allons exploiter par la suite.

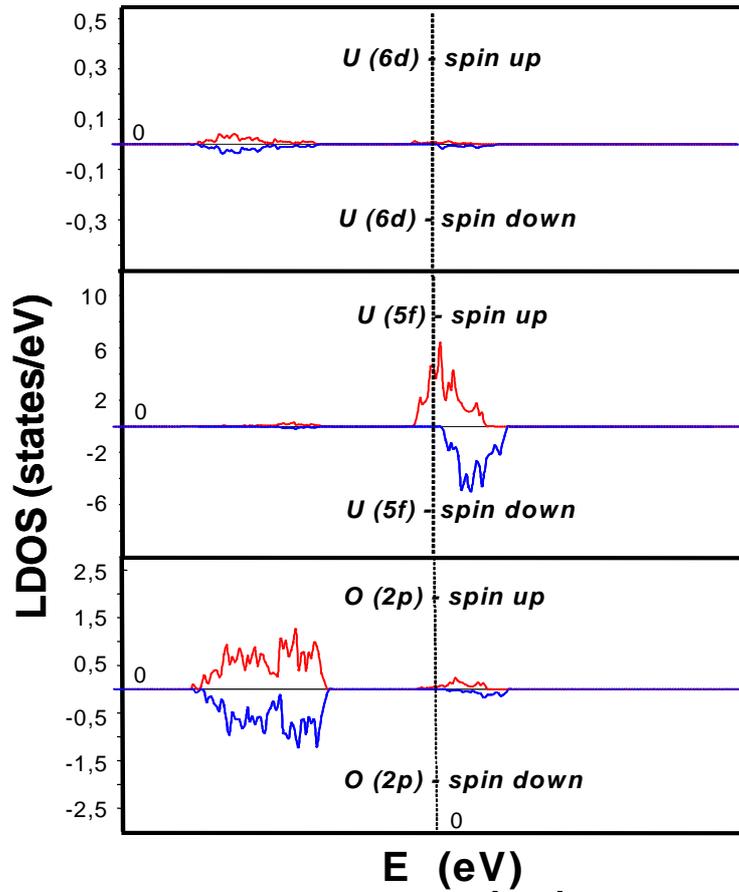


Figure 6-2 : LDOS de l' UO_2 simulé en GGA sur les orbitales 5f et 6d de l'uranium ainsi que sur l'orbitale 2p de l'oxygène (l'énergie de Fermi est ramenée à 0)

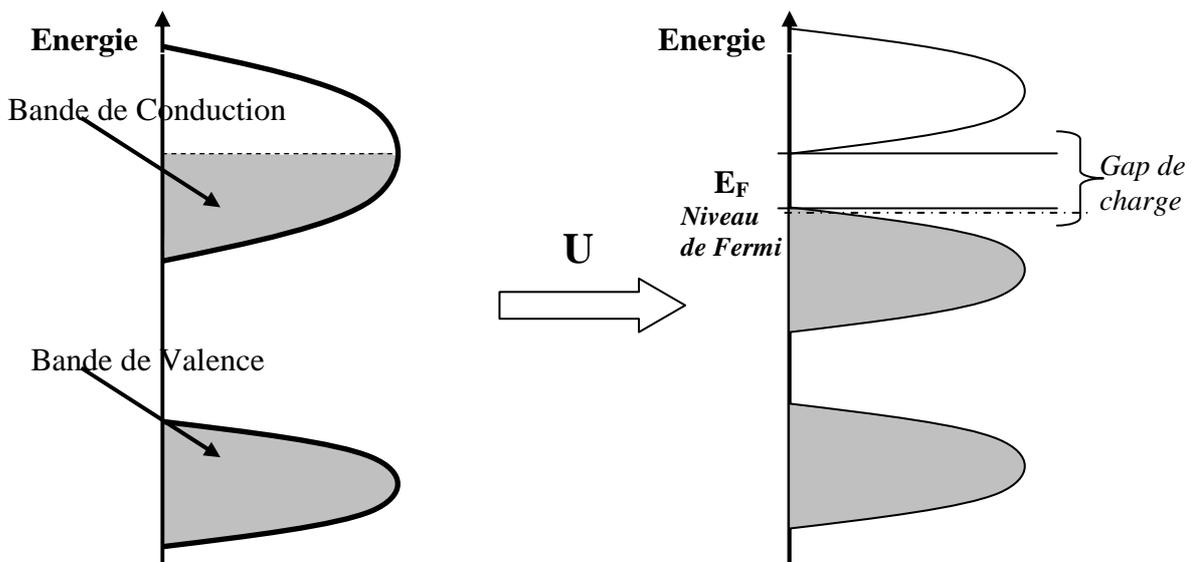


Figure 6-3 : Effet du terme de Hubbard (U) sur les bandes électroniques d'un isolant de type Mott-Hubbard. Les zones grisées indiquent un remplissage électronique

I.3.3 Méthodes permettant de tenir compte de l'appariement des électrons 5f

a) Etude bibliographique

La première étude simulant de manière satisfaisante le gap de UO_2 n'est intervenue qu'à partir de 1997 avec les travaux de Dudarev *et al.* [DUDAREV-97]. Ces auteurs ont utilisé une méthode LDA+U dont le formalisme avait été précédemment décrit par Anisimov *et al.* [ANISIMOV-91]. Cette méthode a pour spécificité d'ajouter un terme de répulsion coulombien entre les électrons 5f de l'uranium (le terme de Hubbard U). Ceci est visible sur la densité d'états par un éclatement (« *splitting* ») de la bande de conduction introduisant ainsi un gap. Cet effet est illustré sur la figure 6-3.

Dudarev *et al.* ont appliqué cette méthode au système UO_2 [DUDAREV-00] en utilisant de surcroît une polarisation de spins pour tenir compte des propriétés antiferromagnétiques.

Sans entrer dans le détail du formalisme, nous indiquons, par la relation (6.2), la correction apportée à l'énergie LDA.

$$E_{LDA+U} = E_{LDA}[\{\epsilon_i\}] + \frac{(\bar{U}-\bar{J})}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{l,j}^{\sigma} \rho_{j,l}^{\sigma} \quad (6.2)$$

Avec : $\{\epsilon_i\}$ les valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham (*cf. annexe 4*)
 $\rho_{j,l}^{\sigma}$, la matrice densité des électrons occupant une orbitale électronique partiellement remplie (l'orbitale 5f pour les électrons de l'uranium)

\bar{U} et \bar{J} , les paramètres permettant de créer une séparation dans les bandes énergétiques.

La figure 6-4 montre le « *splitting* » de la bande de conduction faisant ainsi apparaître un gap d'environ 2,1 eV (Pour $\bar{U} = 4,5$ eV et $\bar{J} = 0,5$ eV)

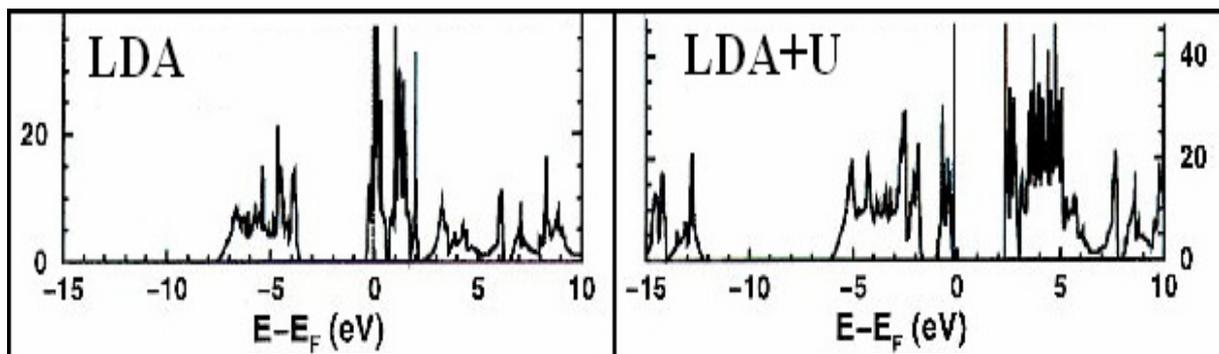


Figure 6-4 : Densité d'états (DOS) simulée par LDA (figure de gauche) et par LDA+U (figure de droite) [DUDAREV-00]. E_F étant l'énergie de Fermi

Une autre méthode (basée sur la LDA+U) a été proposée par Laskowski [LASKOWSKI-04] pour explorer les propriétés magnétiques de UO_2 . Celle-ci permet de simuler correctement le gap de UO_2 sans tenir compte de la polarisation de spin. Il s'agit du couplage spin-orbite (SOC en anglais) qui prend en compte les effets relativistes des électrons et couple donc l'effet du champ électrique cristallin au mouvement orbitalaire des électrons.

b) Résultats

Nous allons voir dans la suite, les résultats que nous avons obtenus pour chaque méthode (les deux méthodes n'étant pas supportées simultanément par le code).

Pour le couplage spin-orbite, nous avons utilisé l'approximation GGA+U en utilisant l'option du couplage spin-orbite implémentée dans la version 4.6 de VASP (nous noterons cette méthode GGA+U(SOC)).

Pour la polarisation de spins (SP-GGA+U), nous avons introduit le caractère anti-ferromagnétique que présente UO_2 à l'état fondamental. Nous avons donc fixé la direction des spins pour que la maille présente des spins anti-parallèles pour chaque plan comme le montre la figure 6-5.

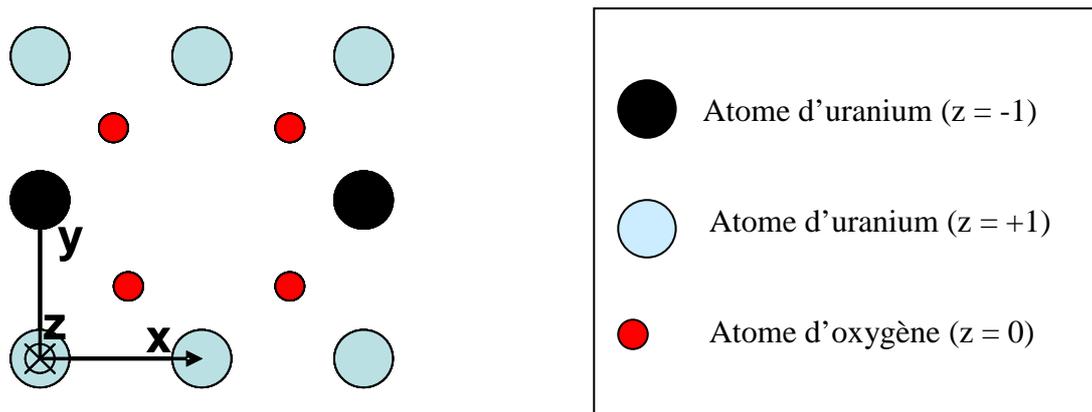


Figure 6-5 : Description de la maille UO_2 à 12 atomes (projection sur une face) présentant un ordre anti-ferromagnétique

La figure 6-6 présente le résultat de la simulation effectuée en SP-GGA+U (a) et en GGA+U(SOC) (b)

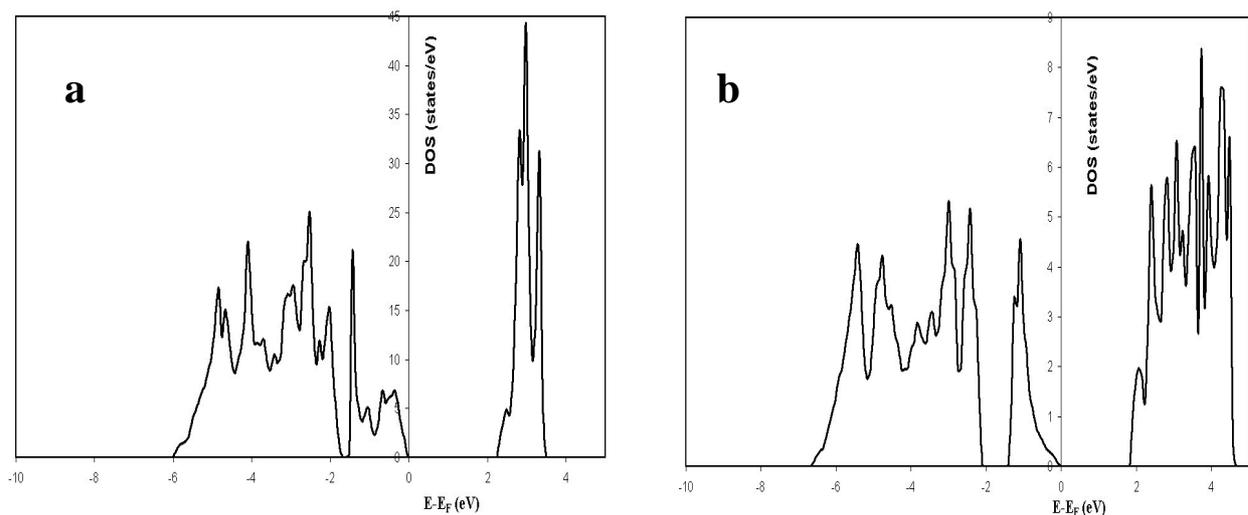


Figure 6-6 : DOS total calculé en SP-GGA+U (a) en GGA+U(SOC) (b) pour UO_2

Pour la méthode SP-GGA+U, nous obtenons une valeur du gap de 2,1 eV en prenant comme paramètres $\bar{U} = 4,5$ eV et $\bar{J} = 0,5$ eV (suivant les indications de Dudarev *et al.*)

Pour la méthode GGA+U_SOC , nous obtenons une valeur du gap de 1,9 eV, mais avec un temps de calcul bien supérieur.

Nous avons également calculé les paramètres structuraux de UO_2 avec ces nouvelles méthodes. Les résultats sont reportés dans le tableau 6-4. Le couplage spin-orbite donne une sur-estimation du module de compressibilité d'environ 25 % et sous-estime l'énergie de cohésion d'environ 12 %. Ces erreurs sont plus importantes que pour la méthode SP-GGA+U.

	Expérience	GGA	SP-GGA+U	GGA+U(SOC)
Paramètre de maille (Å)	5,46	5,43	5,50	5,52
Bulk Modulus (Gpa)	207	191	215	257
Energie de cohésion (eV/UO_2)	22,3	23,7	20,4	19,7
Gap (eV)	2,0	*	2,1	1,9

Tableau 6-4 : Propriétés structurales et électroniques de la matrice UO_2 . * indique des valeurs non déterminées

I.4 Conclusion

Nous avons testé les propriétés structurales et électroniques de UO_2 avec des potentiels PAW dans les approximations successives de GGA, de GGA+U avec polarisation de spin et de GGA+U avec couplage spin-orbite.

Il apparaît que la GGA simule très bien les propriétés structurales de UO_2 mais pas les propriétés électroniques.

Les deux autres méthodes représentent une alternative pour pouvoir simuler les propriétés électroniques de UO_2 correctement. En effet, le gap est bien simulé dans les deux cas (respectivement 2,1 et 1,9 eV pour la polarisation de spin et le couplage spin-orbite).

Le paramètre de maille est également assez bien simulé avec une erreur d'environ 1%. Le module de compressibilité est fortement sur-estimé dans le cas du couplage spin-orbite.

Il est important de noter que les temps de calculs (surtout pour le couplage spin-orbite) sont beaucoup plus longs que dans le cas d'un calcul de GGA classique.

II. Introduction du potentiel chimique et application aux calculs de défauts

Dans cette section, nous allons introduire la notion de potentiel chimique défini à partir de l'enthalpie libre G . Nous donnerons ensuite la définition de l'enthalpie libre de formation d'une impureté dans un solide et nous l'appliquerons au cas de l'impureté de chlore qui est présente dans la matrice UO_2 . Cette description reprend en partie le travail de Detreaux [DETREAUX-02].

II.1 La notion de potentiel chimique

Au cours d'une transformation quelconque d'un système thermodynamique, la variation de son énergie interne U est équivalente à la somme de la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur Q et de la quantité d'énergie échangée sous forme de travail W , avec le milieu extérieur ($\Delta U = W + Q$). D'une manière générale, le travail est induit par une pression extérieure entraînant ainsi une variation du volume ($dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV$). La quantité d'énergie Q mise en jeu se traduit par un transfert d'énergie dont la valeur dépend de l'agitation thermique ($dQ = T \cdot dS$, S étant l'entropie du système). On définit ainsi la variation de l'énergie interne d'un système comme étant :

$$dU = TdS - PdV \quad (6.3)$$

Lors de l'étude de processus thermodynamiques, il est parfois utile d'introduire d'autres fonctions. En particulier dans le cadre de l'étude de l'incorporation d'impuretés dans les solides, on travaille souvent avec l'enthalpie libre de Gibbs (G). Lors d'un processus thermodynamique, le changement d'enthalpie libre de Gibbs est donné par :

$$dG = -SdT + VdP \quad (6.4)$$

Cependant, les équations (6.3) et (6.4) ne suffisent pas pour décrire correctement l'incorporation d'une impureté dans un solide. Elles ne sont valables que lorsque la composition du système reste inchangée et que le système reste clos. En réalité, G est lié à la quantité de matière N du système, pour T et P constants. Ceci est illustré par la relation (6.5) :

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} \cdot dN \quad (6.5)$$

Cette nouvelle fonction thermodynamique (dG/dN) est ce qu'on nomme le potentiel chimique μ . Lorsque le système est composé de plusieurs espèces chimiques i , on peut écrire la relation générale (6.6) :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T,P} \quad (6.6)$$

En considérant un système pour lequel la température et le volume restent constants, on définit alors l'enthalpie libre du système comme étant :

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \cdot N_i \quad (6.7)$$

II.2 Energie de formation d'un défaut dans un solide et application à l'impureté Cl dans l' UO_2

La procédure permettant le calcul de l'énergie de formation d'un défaut provoqué par l'incorporation d'une impureté dans un matériau binaire (exemple UO_2) n'est pas aisée. Le formalisme a été décrit en premier lieu par Qian *et al.* [QIAN-88]. *La force de ce formalisme tient en l'introduction de la notion de potentiel chimique pouvant être reliée directement à des calculs d'énergie totale réalisés en DFT.*

ΔG_f est l'enthalpie libre de formation d'un défaut déterminée par la relation (6.8)

$$\Delta G_f = \Delta E_f - T\Delta S_f + P\Delta V_f \quad (6.8)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_f \text{ est l'énergie de formation du défaut,} \\ \Delta S_f \text{ reprend le changement de l'entropie de vibration,} \\ \Delta V_f \text{ est le changement de volume provoqué par la formation du défaut.} \end{array} \right.$$

Il est généralement admis que la contribution des deux derniers termes ($T\Delta S_f$ et $P\Delta V_f$) reste négligeable devant ΔE_f [QIAN-88][MATTILA-96]. Dès lors, et en première approximation, nous nous contenterons du seul terme énergétique dans la définition de l'enthalpie libre de formation.

D'après la relation (6.7), on fait ainsi apparaître la dépendance de l'énergie de formation du défaut en fonction du potentiel chimique comme indiqué par la relation (6.9)

$$\Delta E_f = \sum_i \mu_i \cdot N_i \quad (6.9)$$

Intéressons-nous maintenant à l'énergie d'un défaut formé par l'incorporation d'une impureté X. Il nous faut considérer que les impuretés X se trouvent initialement dans un « réservoir chimique », et donc au potentiel chimique μ_X .

- L'énergie de formation du défaut engendrée par l'incorporation d'une impureté dans un site libre du cristal (défaut interstitiel) correspond donc à l'énergie nécessaire au transfert de la particule se trouvant à un potentiel chimique μ_X .
- Lorsque la formation d'un défaut met en jeu un ou plusieurs atomes du solide (comme pour une substitution), alors la définition de l'énergie de formation implique un double transfert atomique. Elle vaut alors l'énergie totale de la matrice contenant l'impureté X moins la contribution du potentiel chimique de chaque espèce mise en jeu.

Prenons un exemple pour illustrer ces considérations. Nous allons nous intéresser à l'incorporation d'un atome de chlore dans la matrice UO_2 . D'après ce qui précède, l'énergie de formation est donnée par la relation (6.10) :

$$\Delta E_f (Cl_i) = E_{tot}(N_U, N_{O_2}, N_{Cl}) - N_U \mu_U - N_{O_2} \mu_{O_2} - N_{Cl} \mu_{Cl} - n_e \epsilon_F \quad (6.10)$$

Avec : - $E_{tot}(N_U, N_{O_2}, N_{Cl})$, l'énergie totale d'une maille contenant respectivement N_U, N_{O_2}, N_{Cl} atomes d'uranium, molécules d'oxygène et atomes de chlore, et incluant l'impureté de chlore dans la configuration i ,

- $\mu_U, \mu_{O_2}, \mu_{Cl}$, respectivement les potentiels chimiques de l'uranium, de l'oxygène moléculaire et du chlore,

- $n_e \epsilon_F$, le nombre d'électrons transférés d'un réservoir chimique situé à l'énergie de Fermi ϵ_F (fixée à 0 au sommet de la bande de valence) vers l'impureté de manière à créer la charge souhaitée (ainsi si $n_e = 1$, la charge portée par l'impureté vaut -1).

En réalité, les potentiels chimiques de l'oxygène et de l'uranium sont liés par la relation (6.11). Cette relation traduit le fait que les atomes d'oxygène et d'uranium sont *en équilibre thermodynamique* avec la matrice UO_2 .

$$\mu_U + \mu_{O_2} = \mu_{UO_2} \quad (6.11)$$

C'est ainsi que μ_{O_2} peut être exprimé en fonction de μ_U comme : $\mu_{O_2} = \mu_{UO_2} - \mu_U$

Dès lors, pour un défaut quelconque A_i de charge nulle ($n_e \epsilon_F = 0$), $\Delta E_f(A_i)$ devient :

$$\Delta E_f(A_i) = E_{tot}(N_U, N_O, N_A) - (N_U - N_{O_2})\mu_U - N_{O_2}\mu_{UO_2} - N_A\mu_A \quad (6.12)$$

C'est cette équation que nous allons utiliser par la suite pour calculer l'énergie de formation des défauts neutres dans UO_2 . Il est à noter que les potentiels chimiques permettent de traiter le problème de la non-stœchiométrie lorsqu'on enlève ou ajoute un atome du réseau.

En résumé, calculer l'énergie de formation d'un défaut revient à calculer une différence de potentiels chimiques de l'uranium et du chlore à l'intérieur du réseau UO_2 et dans un réservoir chimique situé à une certaine énergie de référence.

II.3 Intervalles de variations des potentiels chimiques

Dans l'idéal, le calcul de l'énergie de formation d'un défaut se fait pour un défaut ponctuel, isolé dans une maille infinie. Cette maille « infinie » correspond, pour les calculs ab-initio, à une supercellule qui est la plus grande possible, puis qui est dupliquée périodiquement.

D'autre part, les potentiels chimiques des éléments étudiés ne peuvent varier qu'à l'intérieur d'un certain intervalle définissant un intervalle de stabilité pour la matrice considérée. **[KOHAN-00][REUTER-03]**.

Ainsi, $\mu_U^{UO_2}$ (potentiel chimique de l'uranium dans UO_2) doit toujours rester inférieur à μ_U^0 (potentiel chimique de l'uranium à l'état métal) pour que l'uranium ne forme pas de clusters métalliques dans UO_2 :

$$\mu_U^{UO_2} < \mu_U^0 \quad (6.13)$$

De la même manière, $\mu_{O_2}^{UO_2}$ ne peut excéder la valeur de $\mu_{O_2}^0$ sous peine d'assister à la formation de bulles d'oxygène dans notre cristal UO_2

$$\mu_{O_2}^{UO_2} < \mu_{O_2}^0 \quad (6.14)$$

L'énergie de formation de UO_2 est alors définie par la relation (6.15).

$$\Delta E_f^{UO_2} = \mu_U^{UO_2} - \mu_U^0 + \mu_{O_2}^{UO_2} - \mu_{O_2}^0 \quad (6.15)$$

Compte tenu de ces trois dernières relations, on peut écrire l'inégalité qui définit l'intervalle de variation du potentiel chimique de l'uranium dans UO_2 .

$$\mu_U^0 + \Delta E_f^{UO_2} < \mu_U^{UO_2} < \mu_U^0 \quad (6.16)$$

Pour l'impureté chlore incorporé au cristal, il faut également considérer une limite supérieure de son potentiel chimique. Comme précédemment, il faut que $\mu_{Cl} < \mu_{Cl}^0$. En effet, il peut y avoir la formation de phases mixtes cristallines $U_x - O_y - Cl_z$ concurrentes puisque le chlore est susceptible de former un grand nombre de composés comme le montre la figure 6-7. L'état de référence (μ_{Cl}^0) sera, par la suite, calculé à partir d'un état Cl_2 gazeux.

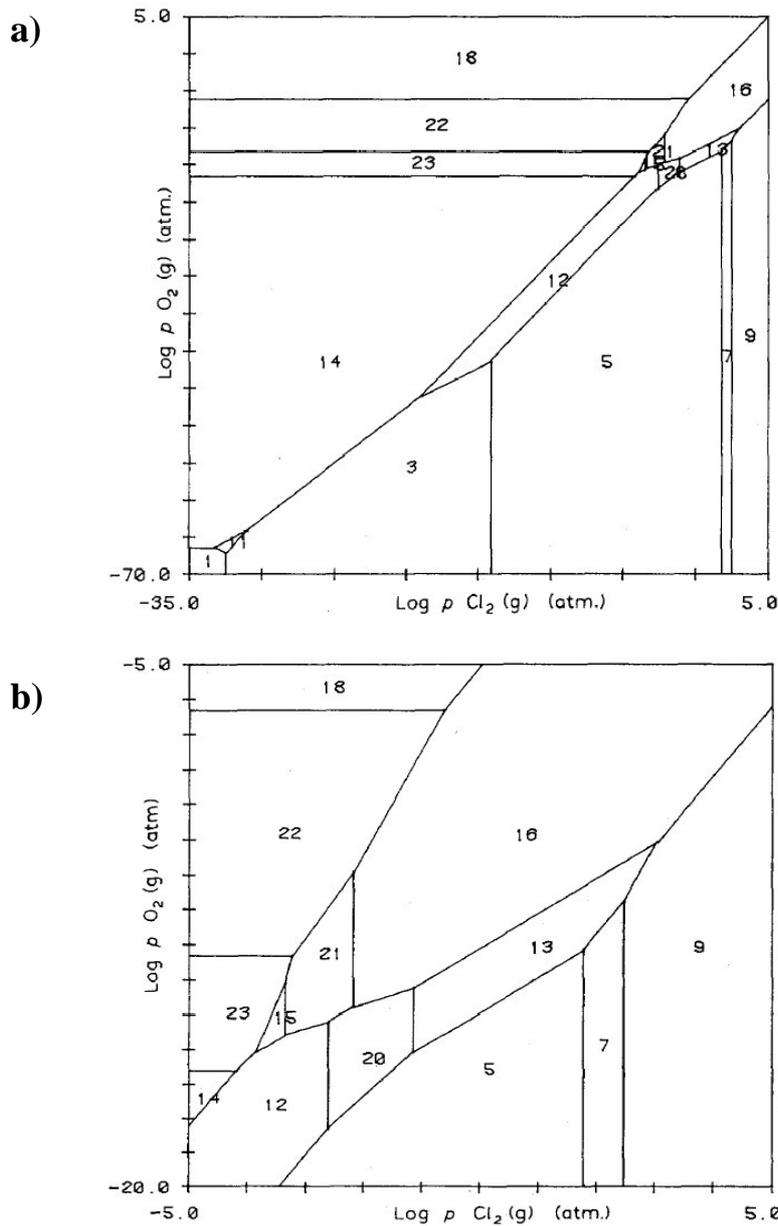


Figure 6-7 : Diagramme de phases ($\log p_{Cl_2}$ vs. $\log p_{O_2}$) dans le système U-O-Cl à 750 K
 1 = U, 3 = UCl_3 , 5 = UCl_4 , 7 = UCl_5 , 9 = UCl_6 , 11 = $UOCl$, 12 = $UOCl_2$, 13 = $UOCl_3$, 14 = UO_2 , 15 = UO_2Cl , 16 = UO_2Cl_2 , 18 = UO_3 , 20 = $U_2O_2Cl_5$, 21 = $U_2O_4Cl_3$, 22 = U_3O_8 , 23 = U_4O_9 . (b) représente un agrandissement de la région autour du composé n° 20 [CORDFUNKE-84]

III. Calculs de l'énergie de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium

III.1 Méthode de calcul

Afin de minimiser les interactions entre les impuretés, il est important de travailler avec une supercellule la plus grande possible. Or, la génération des ondes planes par la méthode PAW entraîne un temps d'exécution du programme proportionnel à N^3 (avec N le nombre d'électrons de valence du système). Il en découle que pour des systèmes contenant des atomes à Z élevé comme l'uranium, le temps de calcul devient rapidement prohibitif au fur et à mesure que la taille des supercellules augmente. C'est la raison pour laquelle nous sommes limités à la construction d'une supercellule à 96 atomes qui est formée à partir de la translation triaxiale de la maille élémentaire à 12 atomes de UO_2 . Les calculs précédents d'énergie de formation de défauts dans UO_2 ont été limités à 24 atomes. Le passage à 96 atomes permet de simuler une concentration d'impureté dans cette supercellule d'environ 1 % (contre 4 % pour la maille à 24 atomes).

La zone de Brillouin a été construite avec une grille $2 \times 2 \times 2$ de Monkhorst-Pack [MONKHORST-76].

Pour tenir compte d'un défaut chargé, il faut pouvoir accéder à l'énergie de Fermi, ce qui n'est possible qu'en SP-GGA+U ou en GGA+U(SOC). Etant donné le temps de calcul nécessaire pour une supercellule de 96 atomes par ces deux méthodes, nous ne présentons ici que des calculs de défauts neutres en approximation GGA.

III.2 Résultats sur les défauts ponctuels du dioxyde d'uranium sans l'impureté chlore

Dans cette partie, nous allons déterminer les énergies de formation des lacunes, des interstitiels et des paires de Frenkel d'oxygène et d'uranium dans le dioxyde d'uranium.

D'après la relation (6.12), la relation permettant de calculer l'énergie de formation de la lacune d'oxygène est :

$$\Delta E_f(V_O) = E_{\text{tot}}(N_U, N_O) - (N_U - N_{O_2})\mu_U - N_{O_2}\mu_{UO_2} \quad (6.17)$$

Avec : $E_{\text{tot}}(N_U, N_O)$, l'énergie totale de la supercellule avec la lacune d'oxygène,
 μ_U , l'énergie de référence de l'uranium. Elle est calculée en prenant comme état de référence l'uranium métal sous sa forme α (qui est la seule forme existante à l'état naturel),

μ_{O_2} , l'énergie de référence de l'oxygène. Elle est calculée en prenant comme état de référence l'oxygène gazeux.

Nous considérons donc qu'un atome d'oxygène est déplacé du réseau vers l'infini. Nous aurons donc : $N_U = 32$ et $N_{O_2} = 63/2$. Cela permet de réécrire la relation (6.17) en (6.18).

$$\Delta E_f(V_O) = E_{\text{tot}}(N_U, N_O) - E_{0d} - \frac{1}{2} (\underbrace{\mu_U - \mu_{UO_2}}_{-\mu_{O_2}}) \quad (6.18)$$

avec : E_{0d} , l'énergie de la supercellule UO_2 ne contenant pas de défauts

De manière similaire, nous pouvons écrire que l'énergie de formation d'une lacune d'uranium est définie par :

$$\Delta E_f(V_U) = E_{tot}(N_U, N_O) - E_{0d} + \mu_U \quad (6.19)$$

L'énergie d'incorporation d'un atome d'oxygène ou d'uranium, placé dans le site interstitiel octaédrique, peut être calculée d'après les relations (6.20) et (6.21)

$$\Delta E_f(O_I) = E_{tot}(N_U, N_O) - E_{0d} + \frac{1}{2}(\mu_{O_2}) \quad (6.20)$$

$$\Delta E_f(U_I) = E_{tot}(N_U, N_O) - E_{0d} - \mu_U \quad (6.21)$$

Les résultats sont résumés dans le tableau 6-5.

Types de défauts	V_O	V_U	O_I	U_I
Energie de formation (eV)	6,4	4,2	-2,5	7,9

Tableau 6-5 : Energie de formation (eV) des lacunes d'oxygène et d'uranium et des interstitiels d'oxygène et d'uranium

Les énergies de formation des défauts calculées ici sont en bon accord avec les résultats présentés dans le chapitre 2. Nous avons fait un dernier test en calculant l'énergie de formation d'une paire de Frenkel d'oxygène. Celle-ci se définit par la relation (6.22)

$$\Delta E_f(O_i - V_O) = E_{tot}(N_U, N_O) - E_{0d} \quad (6.22)$$

Nous déterminons ainsi une valeur de 3,5 eV en accord avec les valeurs précédemment calculées (cf. chap. 2, p. 44).

III.3 Résultats sur les défauts ponctuels du dioxyde d'uranium avec l'impureté chlore

Les trois sites principaux qui sont disponibles pour accueillir le chlore sont les suivants : le site interstitiel au milieu du cube des oxygènes (site octaédrique), une substitution d'un atome d'oxygène par un atome de chlore et une substitution d'un atome d'uranium par un atome de chlore.

Ces trois énergies de formation peuvent être décrites par les relations (6.23), (6.24) et (6.25)

$$\Delta E_f(Cl_O) = E_{tot}(N_U, N_O, N_{Cl}) - E_{0d} - \frac{1}{2}(\mu_{O_2}) - N_{Cl}\mu_{Cl} \quad (6.23)$$

$$\Delta E_f(Cl_I) = E_{tot}(N_U, N_O, N_{Cl}) - E_{0d} - N_{Cl}\mu_{Cl} \quad (6.24)$$

$$\Delta E_f(Cl_U) = E_{tot}(N_U, N_O, N_{Cl}) - E_{0d} + \mu_U - N_{Cl}\mu_{Cl} \quad (6.25)$$

Nous rappelons que pour calculer μ_{Cl} , nous avons considéré comme état de référence Cl_2 solide.

Les résultats sont réunis dans le tableau 6-6.

	Cl_O	Cl_I	Cl_U
Energie de formation (eV)	3,4	6,1	9,0

Tableau 6-6 : Energie de formation (eV) d'un atome de chlore en substitution d'un atome d'oxygène, en position interstitielle et en substitution d'un atome d'uranium

Crocombette [**CROCOMBETTE-02**] a déterminé les énergies de formation pour d'autres impuretés. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 6-7.

	A_O	A_I	A_U
Helium	1,8	1,3	0,2
Krypton	10,0	10,6	5,1
Césium	17,9	15,0	3,6
Iode	14,8	13,2	4,1
Strontium	9,2	6,9	-6,4

Tableau 6-7 : Energie de formation (eV) de différents atomes A (hélium, krypton, césium, iode et Strontium) en substitution d'un atome d'oxygène, en position interstitielle et en substitution d'un atome d'uranium (supercellule de 24 atomes utilisée)

Ces résultats indiquent que :

- les énergies d'incorporation des produits de fissions (Kr, Cs, I et Sr) sont les plus faibles pour les sites de substitution avec l'uranium.
- pour les P.F.s lourds (I, Cs, Sr), les sites de substitution d'oxygène et les sites interstitiels ne sont pas énergétiquement favorables.
- l'hélium a un comportement à part avec des énergies d'incorporation très faibles, ce qui est probablement dû à de très faibles interactions avec les atomes voisins ainsi qu'à son faible encombrement.
- le chlore présente un comportement différent puisque le site interstitiel devient plus défavorable que la substitution d'oxygène.

IV. Conclusion

Cette étude théorique a permis de déterminer le site d'accueil préférentiel de l'atome chlore dans le réseau cubique de UO_2 . Nous avons testé plusieurs sites d'accueil : deux sites substitutionnels et un site interstitiel octaédrique.

Nous avons mis en évidence qu'en présence de lacunes, le site le plus favorable énergétiquement pour recevoir l'atome de chlore est un site substitutionnel d'oxygène. Cette conclusion permet d'avancer que les mécanismes de diffusion se feront via des sites substitutionnels.

Ce comportement se distingue des produits de fission pour lesquels le site substitutionnel d'oxygène était le moins favorable.

Cependant, il est à noter que les conditions de calculs ne sont pas tout à fait les mêmes puisque Crocombette a fait ses calculs dans une supercellule de 24 atomes. Enlever un atome d'uranium dans cette maille UO_2 équivaut à travailler dans une cellule UO_{2+x} dans lequel le rapport O/U est de 2,29. Dans notre cas, avec une supercellule à 96 atomes, enlever un atome d'uranium équivaut à travailler dans une maille UO_{2+x} dans lequel le rapport O/U est de 2,06.

Il serait donc intéressant d'étudier l'énergie d'incorporation du chlore en fonction de la déviation à la stoechiométrie x dans UO_{2+x} .

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis d'étudier la migration thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium. Rappelons que le ^{36}Cl est un produit d'activation volatil et à vie longue ($3,01 \times 10^5$ ans), pouvant participer à la fraction labile relâchée par le combustible usé lors de la re-saturation en eau d'un site de stockage. Si de nombreuses études ont été réalisées sur la migration des produits de fission comme le xénon, le césium ou l'iode dans UO_2 , peu d'études, voire aucune, ne concerne la migration du chlore.

Le chlore existe à l'état d'impureté dans le combustible. Lors de son irradiation en réacteur, le ^{35}Cl est activé en ^{36}Cl . Nous avons simulé la présence de ^{36}Cl par l'implantation d'une quantité de ^{37}Cl comparable à la concentration de chlore présente à l'état d'impureté. La spécificité de cette étude réside dans la comparaison du comportement de l'isotope ^{37}Cl implanté représentatif du chlore activé à celui du chlore constitutif de composition isotopique naturelle (24,2% de ^{37}Cl / 75,8% de ^{35}Cl).

Afin de nous rapprocher des conditions industrielles, nous avons analysé des échantillons d' UO_2 polycristallin appauvri (0,3% ^{235}U) comparables en densité, géométrie, porosité et taille des grains aux pastilles UOX irradiées en réacteur.

Dans le but d'étudier l'influence respective de la température et de l'irradiation, nous avons d'une part effectué des recuits thermiques sous atmosphère réductrice dans une gamme de températures comprises entre [900 °C, 1300 °C]; d'autre part, nous avons simulé l'irradiation par des produits de fission en soumettant les échantillons à des flux de $^{127}\text{I}^{21+}$ de 48 MeV compris entre $1,5$ et $4,5 \cdot 10^{10}$ at.cm $^{-2}$.s $^{-1}$.

Les expériences de recuits thermiques montrent que le chlore implanté est mobile dès 1000°C à l'échelle de temps du laboratoire alors que le chlore constitutif ne migre pas. La diffusion du chlore implanté s'accompagne d'un transport et d'une accumulation du chlore en surface des échantillons. L'origine de cette force de transport est peut-être reliée à la présence d'un champ électrique dû aux charges libres présentes du fait des propriétés semi-conductrices d' UO_2 ou à la présence d'un gradient de lacunes alimenté par la surface. Cette dernière hypothèse est étayée par des résultats d'expériences de spectroscopie d'annihilation de positons permettant de caractériser les défauts lacunaires dans les solides. Ils montrent une distribution de défauts lacunaires de volume libre important (issus du polissage) située à 20-30 nm de la surface susceptibles de piéger le chlore avant son relâchement à plus haute température. Nos études réalisées par SIMS et EXAFS montrent que le chlore présent dans les amas, sous la surface, n'est pas gazeux. Son environnement structural est différent de celui du chlore constitutif mais il forme dans tous les cas un composé avec l'uranium.

En ce qui concerne la diffusion thermique, l'énergie d'activation apparente calculée à partir de la loi d'Arrhenius est de 4,3 eV. C'est l'une des plus faibles comparativement à celles de produits de fission mobiles comme l'iode ou le césium. En extrapolant les coefficients de diffusions thermiques apparents calculés, nous avons pu estimer un parcours d'environ 10^{-24} cm au bout de 100 ans à 100 °C.

Les expériences d'irradiation par de l'iode des échantillons implantés en chlore ont permis d'apprécier l'influence des défauts d'irradiation. Ces expériences ont été réalisées à température ambiante et en chauffant l'échantillon à 250°C.

A cette dernière température, on observe une diffusion du chlore implanté dans une zone où les défauts sont essentiellement produits par perte d'énergie électronique de l'iode ($D = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). L'énergie d'activation mesurée de 0,1 eV montre que le processus de diffusion n'est pas purement athermique.

Cette diffusion s'accompagne d'un transport massif du chlore constitutif vers la surface. Ce chlore provient d'une zone où les défauts sont essentiellement produits par perte d'énergie nucléaire de l'iode. Il reste piégé en surface de l'échantillon et on estime sa concentration équivalente à celle présente dans le volume irradié par l'iode. Ces résultats sont à confirmer mais ils montrent en première approximation que les effets couplés de l'irradiation par des produits de fission et de la température sont susceptibles d'induire une diffusion rapide du chlore dans le combustible en condition réacteur dès 250°C.

Enfin, nous avons montré l'importance des défauts d'implantation et d'irradiation qui constituent notamment des chemins préférentiels pour un transport rapide de chlore. Les calculs ab-initio effectués en complément de l'étude expérimentale montrent que le site préférentiel du chlore est un site substitutionnel. Cette conclusion vient étayer notre discussion sur les mécanismes de diffusion. Cela nous permet ainsi de penser que la diffusion du chlore se passe soit par un mécanisme atomique de type Frank-Turnbull, soit un mécanisme de diffusion par paires « lacune / chlore ».

Nous pouvons également estimer le parcours du chlore dans le dioxyde d'uranium après un cycle de 3 ans en REP, afin de déterminer sa localisation juste avant l'entreposage et/ou le stockage direct du combustible. En effet, il est intéressant de noter que la valeur moyenne, $D_{\text{moy}} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, du coefficient de diffusion thermique obtenu à 1200 °C est comparable à celle obtenue sous irradiation à 250°C. On calcule ainsi, d'après la formule $L = (Dt)^{1/2}$, qu'au bout de trois ans, le chlore a parcouru une distance d'environ 17µm. De ce fait, en régime de fonctionnement du réacteur, il est fort probable que la majorité du ^{36}Cl ait migré aux joints de grains (la taille moyenne des grains d' UO_2 étant de 18µm). D'autre part, sous l'effet du gradient thermique entre le centre et le bord de la pastille, il est tout à fait probable que le ^{36}Cl ait diffusé vers le bord de la pastille (le rim) et même vers l'interstice pastille/gaine (le gap). Le chlore serait ainsi presque intégralement mobilisable pour la fraction dite « labile ».

Ce résultat constitue une avancée importante car, jusqu'à présent, on estimait que seul 5 à 10 % de l'inventaire en ^{36}Cl était considéré comme labile, à partir des résultats obtenus sur la lixiviation du césium mal stabilisé dans le réseau d' UO_2 .

ANNEXE 1 :

Interactions ions-matière

L'interaction d'un ion avec un solide est la cause principale des transformations structurales subies par le matériau sous l'effet des différentes sources d'irradiation.

Nous allons voir dans cette annexe les différents types d'interaction des ions dans la matière. Puis, nous allons nous intéresser à l'implantation ionique et à l'irradiation.

I. Les différents types d'interaction ions - matière

Lorsqu'une particule chargée (un ion) en mouvement pénètre dans un solide, elle agit sur les atomes du milieu par une succession d'interactions. Il se produit un transfert d'énergie entre la particule incidente et le solide et celle-ci ralentit. L'énergie déposée le long du trajet de l'ion engendre des défauts dans le solide et conduit à son endommagement. La perte d'énergie cinétique de la particule incidente est due à deux types d'interaction entre l'ion et le solide qui sont bien distincts :

- 1/ les *collisions élastiques* sur les noyaux des atomes de la cible,
- 2/ les *collisions inélastiques* sur les électrons des atomes.

La prédominance de l'une ou l'autre de ces collisions dépend de la nature et de l'énergie de l'ion incident.

I.1 Collisions élastiques

Les lois de la mécanique classique permettent de décrire les collisions élastiques par la conservation de l'énergie cinétique du système des particules impliquées dans une collision, et par la conservation de l'énergie interne individuelle de chaque particule. Ceci implique que dans le cas de l'interaction d'une particule avec un atome, la population électronique de l'atome cible n'est pas modifiée lors d'une collision élastique.

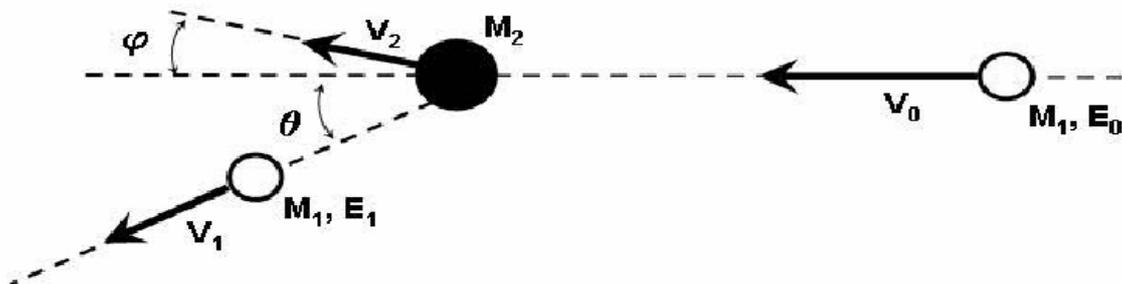


Figure A1-1 : Paramètres permettant de calculer une collision élastique entre deux particules

A chaque direction de diffusion du projectile (θ) correspond un transfert d'énergie cinétique vers l'atome cible, celui ci peut être calculé en appliquant les règles de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie lors de la collision. Ce transfert d'énergie est généralement désigné comme le *facteur cinématique K*, lequel correspond au rapport entre l'énergie du projectile après la collision (E_1) et son énergie initiale (E_0). L'équation (A1.1) donne son évolution en fonction de l'angle de diffusion [CHU-79].

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos\theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{A1.1})$$

Il est à noter que le phénomène de diffusion coulombienne est à la base de la méthode d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) permettant de déterminer des profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

I.2 Collisions inélastiques

Contrairement au cas des collisions élastiques, l'énergie cinétique totale du système n'est pas conservée. Ainsi, l'énergie interne de chacun des participants de la collision peut être modifiée. Dans le cas d'une collision ion-atome, chacun des deux partenaires peut voir sa population électronique modifiée.

Lors de la collision, les électrons vont ressentir simultanément le potentiel attractif des noyaux cibles et des projectiles. Une partie de l'énergie cinétique perdue par le projectile peut ainsi être transférée aux électrons. Les modifications de configuration électronique des deux partenaires dépendent des processus fondamentaux intervenant lors de la collision inélastique. On distingue trois processus essentiels : la capture (transfert d'un ou plusieurs électrons de l'atome cible vers le projectile), l'excitation (excitation d'un électron de la cible ou du projectile vers un état moins lié) et l'ionisation (excitation d'un électron de la cible ou du projectile vers le continuum).

La contribution relative de ces mécanismes dépend principalement de la vitesse relative à laquelle la collision a lieu. A basse vitesse, la capture d'un électron par le projectile est le phénomène dominant. Aux vitesses intermédiaires, les trois processus coexistent avec des sections efficaces équivalentes. Enfin, l'excitation et l'ionisation prédominent et sont presque équiprobables aux grandes vitesses.

I.3 Pouvoir d'arrêt

Le pouvoir d'arrêt $\frac{dE}{dx}$ est une grandeur permettant de quantifier la capacité d'un matériau à ralentir et à stopper un ion incident. Il désigne la quantité d'énergie cinétique perdue par l'ion par unité de distance parcourue. Il peut se décomposer en trois termes dont les valeurs relatives dépendent, entre autres, de l'énergie cinétique de l'ion ainsi que de sa nature chimique.

Ces trois termes sont:

- le *pouvoir d'arrêt nucléaire* qui met en jeu une collision directe entre les noyaux de l'ion et de la cible (collisions élastiques). Les collisions élastiques sont dominantes pour des faibles vitesses du projectile (ions d'énergie inférieure au keV/nucléon),
- le *pouvoir d'arrêt électronique* dont l'origine est dû à un couplage entre l'ion et le nuage électronique des atomes cibles (collisions inélastiques). Les collisions inélastiques sont dominantes pour des projectiles de grandes vitesses (ions d'énergie supérieure au MeV/nucléon),
- le *pouvoir d'arrêt d'échange* (négligeable) qui met en jeu un échange de charge entre l'ion en mouvement et la cible.

La figure A1-2 représente l'énergie de la particule incidente en fonction du pouvoir d'arrêt.

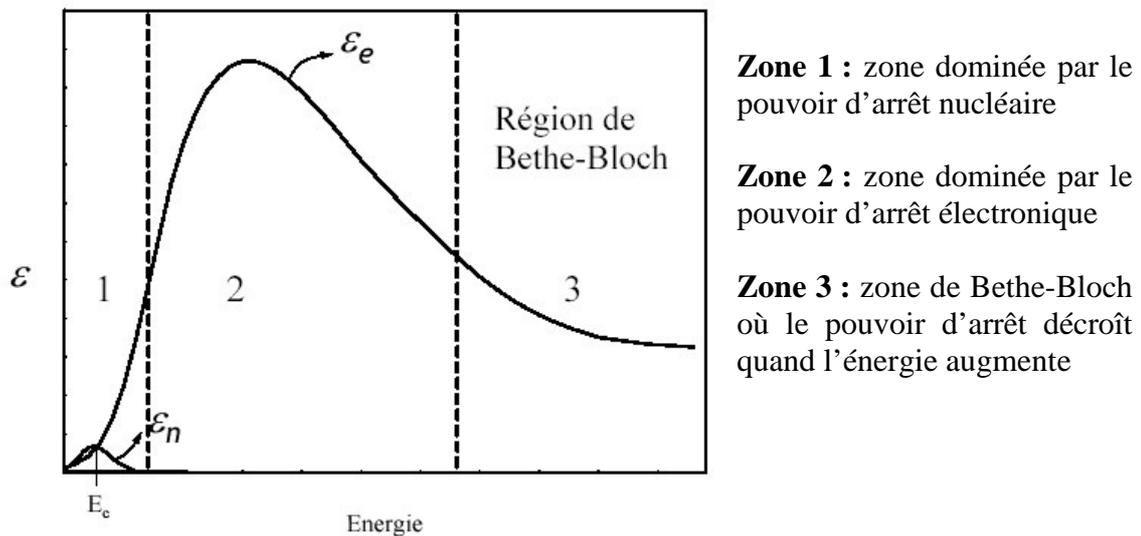


Figure A1-2 : Pouvoir d'arrêt (ϵ) en fonction de l'énergie cinétique de la particule incidente

II. L'implantation ionique basse énergie ($E < 1 \text{ MeV}$)

L'implantation ionique est une technique qui permet d'introduire un élément en quantité connue et à une profondeur choisie dans une matrice donnée. Le procédé consiste à accélérer des ions dans un domaine d'énergie allant du keV à plusieurs centaines de keV en direction de la surface du matériau. A ces énergies, les particules sont principalement ralenties par collisions élastiques. Le freinage « nucléaire » provoque surtout des déplacements en chaînes d'atomes, appelées cascades de collisions (Figure A1-3). La durée d'une cascade de collisions, qui met en jeu le déplacement de plusieurs centaines d'atomes, est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} secondes et s'étale sur une profondeur de quelques centaines de nanomètres pour une énergie incidente de l'ordre de 100 keV.

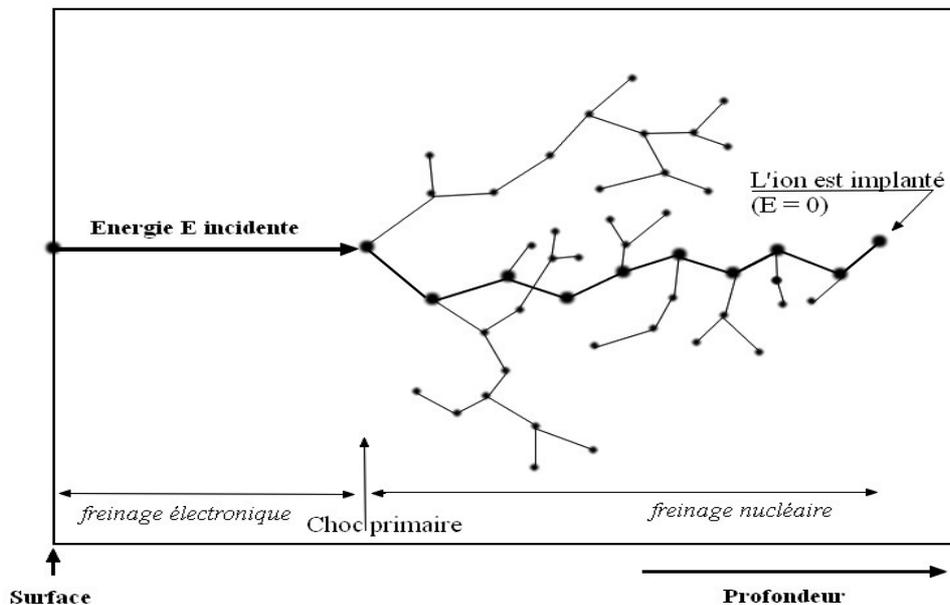


Figure A1-3 : Parcours d'une particule implantée dans la matière avec une énergie E incidente

II.1 Distribution des ions implantés

La fonction de distribution $n(x)$ des ions implantés (à une fluence ϕ en at/cm^2) est, en première approximation, une fonction de Gauss de forme :

$$n(x) = \frac{\phi}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-Rp}{\sigma}\right)^2}$$

et caractérisé par les deux paramètres suivants :

- le **parcours projeté Rp** , correspondant à la profondeur moyenne d'implantation des ions incidents. On note $Rp = \frac{1}{\phi} \int x \cdot n(x) dx$,

- la **dispersion** (*straggling*) notée σ qui correspond à l'écart type de la distribution (soit environ $\frac{1}{2,355}$ fois la largeur à mi-hauteur)

Pour être complet, on peut définir des moments analytiques servant à caractériser la fonction de distribution $n(x)$. Un moment analytique d'ordre i est défini de la manière suivante :

$$m_i = \frac{1}{\phi} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - Rp)^i \cdot n(x) dx$$

Ainsi, deux nouveaux paramètres (bien moins souvent utilisés) sont explicités :

- l'**obliquité** (*skewness*), dont la relation est : $\gamma = \frac{m_3}{\sigma^3}$. Ce paramètre mesure l'asymétrie de la distribution (le positionnement du sommet de la courbe par rapport à R_p),
- le **kurtosis**, dont la relation est : $\beta = \frac{m_4}{\sigma^4}$. Ce paramètre mesure l'écrasement du pic.

Un exemple de distribution est donné sur la figure A1-4 dans le cas d'ions uranium 238 implantés dans la zircone à une énergie de 800 keV et une dose de 10^{16} at.cm⁻².

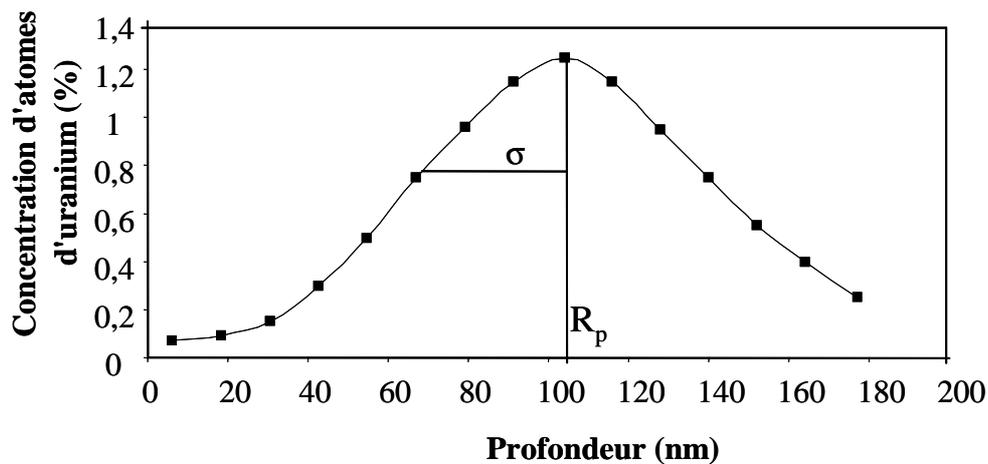


Figure A1-4 : Exemple d'un profil de répartition d'ions implantés

II.2 Distribution des défauts créés par les chocs élastiques

La densité de défauts est maximale quand l'énergie perdue dans les collisions nucléaires est maximale. Ceci se produit à la profondeur R_D . Autour de cette valeur, les profils de défauts sont quasiment gaussiens et les variations R_D et R_P avec l'énergie incidente suivent la même variation. La distribution des défauts (Fig. A1-5) est centrée en R_D , lorsque le pouvoir nucléaire est maximal, ce qui correspond à une profondeur moyenne moins grande que celle de la distribution des ions implantés. La distribution des défauts est assimilée à une distribution quasi-gaussienne centrée en R_D .

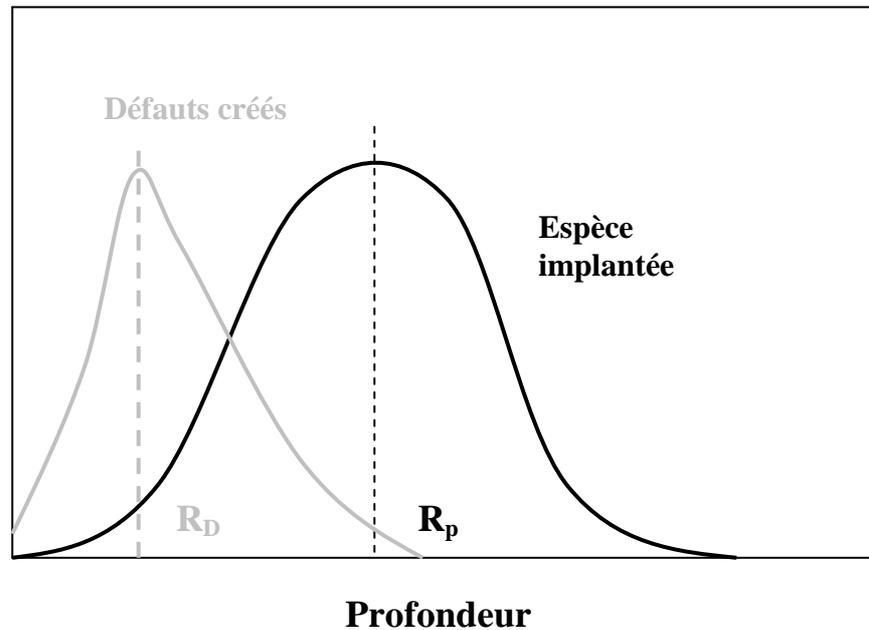


Figure A1-5 : Distribution des défauts et de l'espèce implantée

II.3 Phénomènes de canalisation

Ce phénomène se produit lorsque le faisceau d'ions incidents coïncide avec les directions cristallines du substrat. Le long de ces canaux cristallins, l'ion, soumis à aucune collision nucléaire, subit un freinage électrostatique moins important en raison de la faible densité électronique locale. Expérimentalement, le phénomène de canalisation se traduit par une pénétration 2 à 5 fois plus importante et par une dissymétrie du profil de distribution des ions implantés vers la profondeur. Ce phénomène est d'autant plus important que la masse et la taille de l'ion implanté sont faibles. C'est le cas du chlore qui possède une masse relativement faible. Cependant, cet effet est très atténué par le fait que le matériau utilisé soit un fritté ne présentant globalement aucune direction cristalline préférentielle sauf à l'échelle du grain. Nous verrons son influence sur nos profils expérimentaux

II.4 Dispositif expérimental utilisé pour les implantations ioniques à l'IPNL

Les implantations ioniques ont été réalisées sur l'implanteur 4MV de l'IPNL, dont la tension d'accélération varie de 70 kV à 400 kV. Pour des fluences relativement peu élevées, il est possible de travailler avec des ions deux fois chargés et d'atteindre ainsi des énergies cinétiques de 800 keV.

L'implanteur est classiquement composé de trois parties : la source d'ions, l'électro-aimant d'analyse et la chambre de collection comme le montre la figure A1-6.

La **source d'ions** est constituée d'une chambre en graphite et d'une cathode chaude en tungstène émettant des électrons qui ionisent le gaz injecté dans lequel le composé chimique est généralement vaporisé sous la forme d'un chlorure. Pour des éléments très réfractaires, les composés sont chlorurés in situ par injection de tétrachlorure de carbone dans le four pouvant être portés jusqu'à une température de 1400°C.

Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés par la différence de potentiel existant entre la source (portée à la haute tension de 30 kV) et l'électrode accélératrice (portée au potentiel de -400 V).

L'**électro-aimant** d'analyse effectue ensuite une sélection des ions suivant le rapport q/m , où q représente la charge de l'ion et m la masse de l'ion.

Dans la **chambre de collection**, un diaphragme permet de délimiter le faisceau d'ions à implanter sur la cible qui est au potentiel de la terre. Une grille, à laquelle on applique une tension de -500 V, permet de rapatrier les électrons éjectés lors de l'implantation sur le porte-cible afin d'obtenir une mesure correcte du nombre de charges reçues par la cible. L'intégration de ce courant indique la dose d'éléments implantés, l'homogénéité étant assurée par un balayage électrostatique en X et en Y du faisceau.

L'implanteur fonctionne avec un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa dans la chambre d'implantation, obtenu par l'association de pompes turbomoléculaires et cryogéniques.

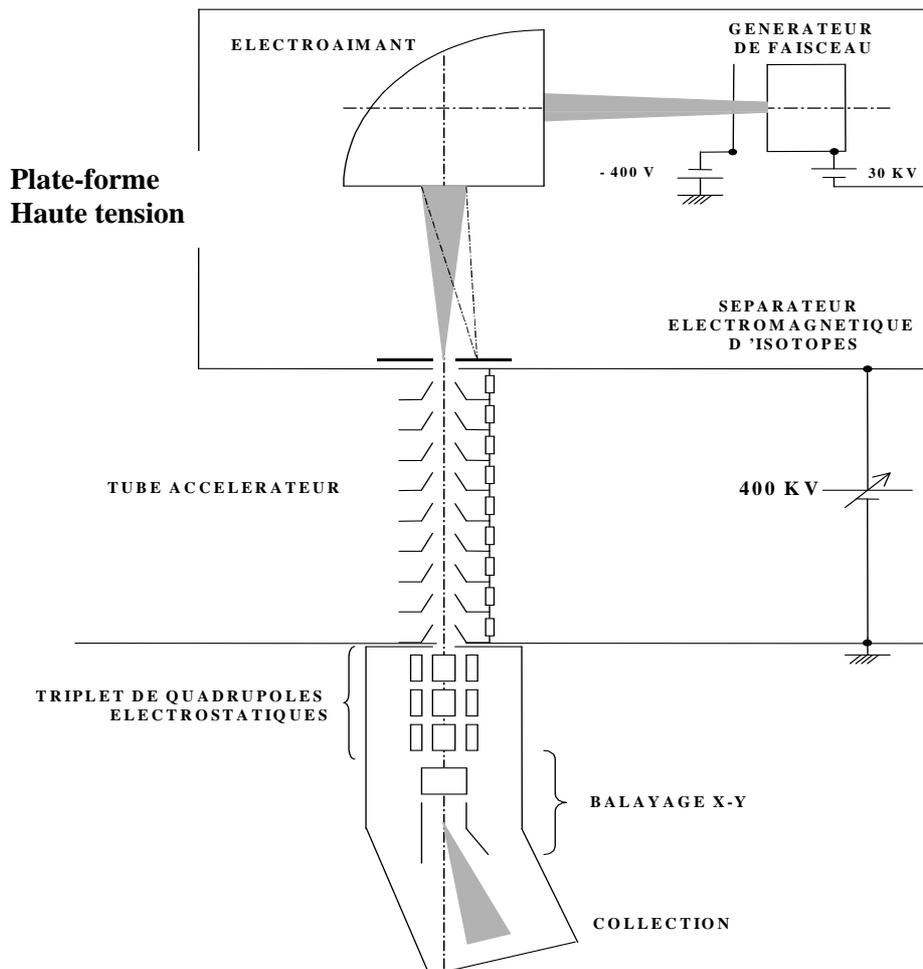


Figure A1-6 : Schéma de l'implanteur-séparateur de haute énergie de l'IPNL.

III. Irradiation par des ions énergétiques ($E > 10$ MeV)

Les ions de fortes énergies effectuent des trajectoires pratiquement rectilignes et ne rencontrent pas directement les noyaux des atomes de la cible pendant la majeure partie de leur trajectoire, ceci avant d'avoir atteint une profondeur au-delà de laquelle les collisions nucléaires deviennent prédominantes.

Les défauts créés par chocs inélastiques font intervenir des processus majoritairement indirects. La notion de déplacement n'est plus utilisée et on se réfère directement à des concentrations en défauts.

La grande quantité d'énergie déposée lors du passage de l'ion induit la formation d'un cylindre électrostatique instable et continu ainsi que l'émission d'électrons. Cette forte densité d'ionisation peut conduire à la création d'une zone endommagée, ce qu'on nomme par « trace latente ».

Il existe différentes approches pour expliquer les réarrangements atomiques qui résultent de ces processus d'ionisation. Les modèles les plus utilisés sont ceux de la pointe thermique [TOULEMONDE-92] et de l'explosion coulombienne [LESUEUR-93].

Dans les modèles de pointe thermique, on fait l'hypothèse que l'énergie déposée par les ions incidents provoque une augmentation locale de la température du réseau en deux étapes :

- thermalisation de l'énergie déposée dans le système électrostatique via l'interaction électron-électron,
- transfert de l'énergie au réseau via l'interaction électron-phonon

Dans les modèles basés sur le concept d'explosion coulombienne, on considère que le passage d'un ion incident crée un cylindre très instable de matière hautement ionisée, dont la conséquence est une répulsion entre les atomes se trouvant dans le sillage de l'ion. L'énergie récupérée par les atomes de recul E_r , dépend essentiellement de la durée de vie et de la charge d'espace relative à la nature de la cible. Dans les isolants, E_r étant de l'ordre de quelques dizaines d'électrons-volts, il peut y avoir des déplacements atomiques conduisant à la formation des traces latentes.

ANNEXE 2 :

Spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires est une technique souvent utilisée dans l'expertise des matériaux (tels les semi-conducteurs) puisque les performances de l'analyseur permettent d'obtenir un excellent compromis entre la sensibilité dans la détection des éléments, parfois en quantité très faible dans les composants, et la résolution en profondeur.

Cette annexe présentera dans une première partie le principe de la méthode SIMS, puis décrira l'appareillage utilisé pour une telle méthode (un spectromètre de masse) et enfin, nous verrons les différentes méthodes d'analyse possibles.

I. Principe du SIMS

L'analyse SIMS consiste à éroder progressivement et très lentement un échantillon au moyen d'un faisceau d'ions de faible énergie, et d'étudier la nature ainsi que la quantité des espèces chimiques présentes dans cet échantillon et qui ont été éjectées par l'érosion. Le faisceau d'ions incidents est dit primaire, par comparaison avec le faisceau d'ions secondaires provenant de l'échantillon analysé. Lors du bombardement, les ions primaires provoquent des collisions nucléaires sur et sous la surface de l'échantillon, ce qui conduit à l'émission de diverses espèces : atomes et molécules neutres, ions mono et polyatomiques, ainsi que photons et électrons. Les ions secondaires émis constituent l'information recherchée. Une partie provient des ions incidents, et l'autre de l'échantillon. La figure A2-1 montre le principe de l'érosion et de l'émission des ions secondaires.

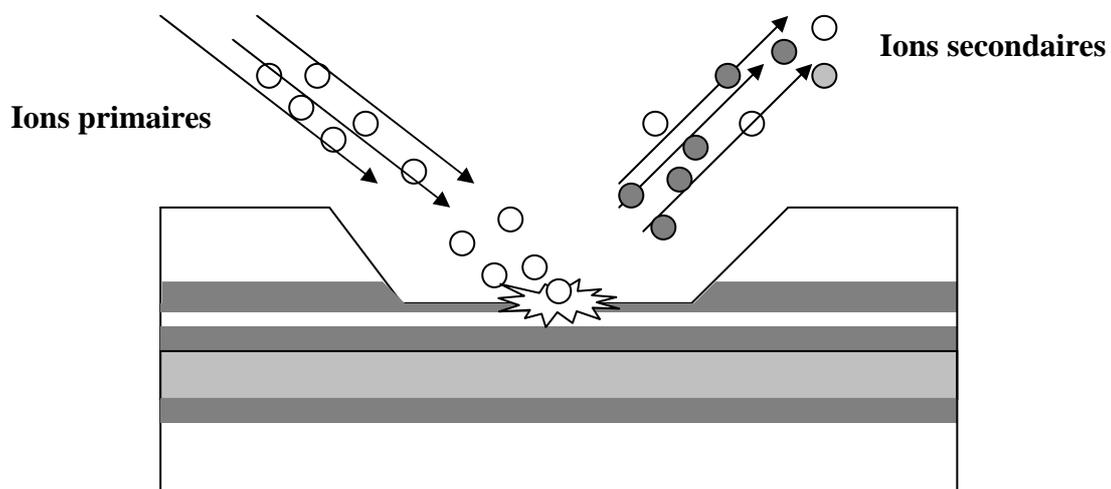


Figure A2-1 : Schéma de principe de l'analyse par SIMS

II. Description de l'appareillage

Un appareil IMS (Ion Mass Spectrometer) se compose de 4 éléments principaux comme le montre la figure A2-2 :

- une source d'ions qui produit le faisceau de particules primaires et une colonne primaire qui focalise ce faisceau,
- le porte échantillon qui est sous vide,
- le spectromètre de masse qui tri les ions secondaires,
- les détecteurs qui comptabilisent les ions secondaires

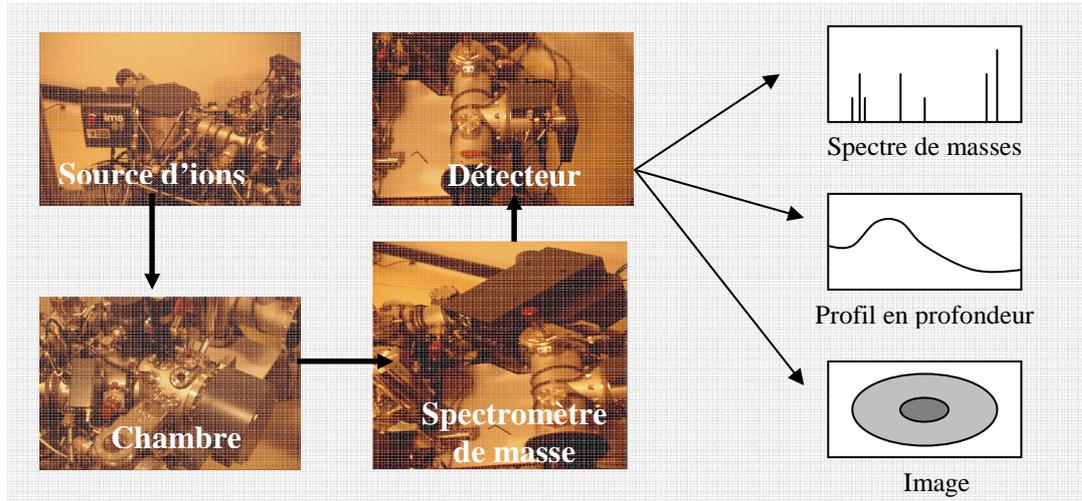


Figure A2-2 : Schéma de principe d'un IMS

Dans la suite, nous allons détailler plusieurs de ces composantes

II.1 Les sources d'ions

Il existe plusieurs sources d'ions utilisées pour les différentes applications du SIMS :

- *les sources d'ions duoplasmatron* : un gaz est introduit à basse pression dans une cathode creuse à travers une microfuite ajustable. Le plasma est produit par un arc électrique établi entre la cathode et l'anode. Ce plasma contient des ions positifs et négatifs, d'où le nom de duoplasmatron. Les ions sont extraits par une lentille à immersion, qui selon sa polarité va capter soit des ions positifs soit des ions négatifs. Les gaz utilisés par un duoplasmatron sont généralement l'argon, l'oxygène ou le xénon.
- *les sources d'ions par ionisation de surface* : elles sont utilisées pour générer des ions Césium et elle fonctionne comme suit : un réservoir élevé à une certaine température vaporise le chromate de Césium. Les atomes de Césium s'ionisent en traversant l'ioniseur (un fritté de tungstène chauffé), puis ils sont accélérés par un champ électrique pour former le faisceau primaire en Cs^+ . Cette source permet d'avoir un taux d'ionisation du Cs proche de 100%. Ce type de source permet d'analyser généralement des éléments comme les halogènes, le phosphore, le carbone, l'oxygène, ...

II.2 La chambre et l'échantillon

La chambre sert à accueillir l'échantillon. Le vide à l'intérieur de la chambre est d'environ 10^{-9} mbars. La tension d'extraction des ions secondaires est modifiable entre 1 kV et 10 kV. Il est à noter que l'ajustement de ce paramètre ainsi que de l'énergie des ions primaires permet d'améliorer la résolution en profondeur.

II.3 Le spectromètre de masse

Après pulvérisation, les ions secondaires sont émis avec des énergies et selon des trajectoires différentes. Ces ions accélérés traversent la lentille à immersion pour se retrouver dans le spectromètre de masse. Ce dernier a pour rôle de trier selon la masse, ainsi que de corriger des dispersions angulaires et énergétiques. Le spectromètre de masse se compose essentiellement d'un secteur électrostatique, d'un secteur magnétique et de différentes lentilles, diaphragme et déflecteurs. En régulant les deux champs électrique et magnétique, on peut s'affranchir de ces dispersions et faire le tri en masse pour détecter les particules désirées.

II.4 Les détecteurs

Leur rôle est de transformer le très faible courant ionique récupéré au niveau de la fente de sortie en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué d'une série de plaques appelées dynodes. Chaque ion provenant de l'analyseur heurte la première dynode qui émet des électrons secondaires qui sont multipliés en cascades par les autres dynodes. Le signal électronique obtenu est compté par la ligne de mesure. On peut compter entre 1 et 10^7 coups par seconde.

III. Modes d'analyse

Il y a trois modes d'analyse possible : le spectre de masses, le profil en profondeur et le mode imagerie.

III.1 Analyse d'un spectre de masses

Il est possible de faire varier le champ magnétique par pas ajustable, les éléments défilant derrière la fente de sortie. Pour chaque pas, l'intensité ionique secondaire est enregistrée. Un spectre de masse est ainsi obtenu. L'utilisation d'échantillons standards permet de calibrer le champ magnétique : unité de masse atomique fonction de la consigne appliquée au champ.

On peut couvrir une large gamme du champ magnétique pour visualiser l'ensemble des éléments contenus dans l'échantillon (Figure A2-3).

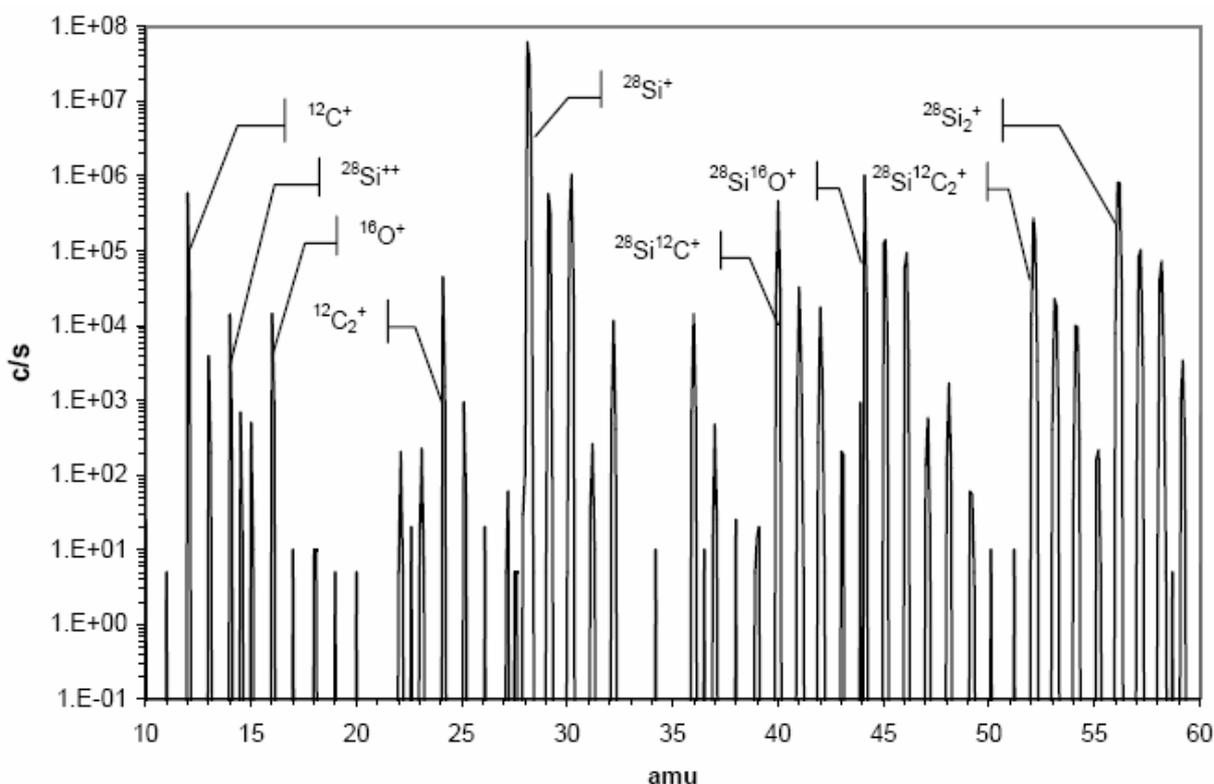


Figure A2-3 : Exemple de spectre de masses obtenu sur un échantillon de SiC

Il est possible de réduire l'exploration du champ magnétique autour d'un seul pic (Figure A2-4). De cette manière, on peut régler l'appareil en haute résolution en masse, en modifiant la largeur des fentes du secteur magnétique.

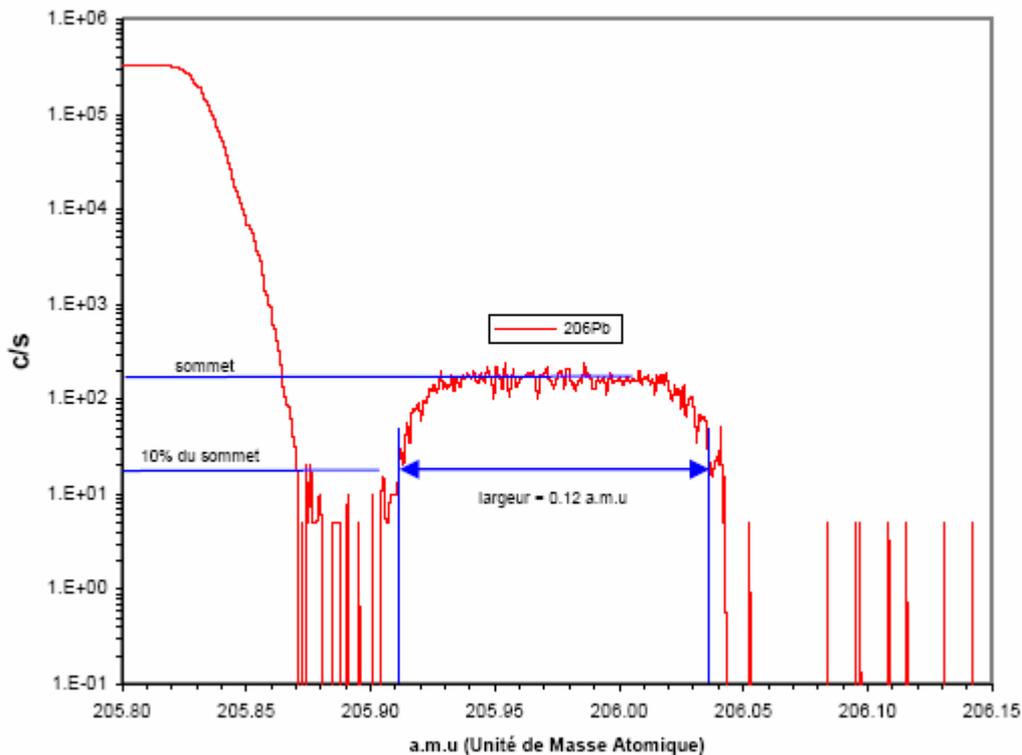


Figure A2-4 : Spectre de masse autour de ^{206}Pb sur un sulfure

Cette dernière méthode permet de régler l'appareil autour d'une ou plusieurs masses de manière précise pour ensuite faire un spectre en énergie (l'équivalent d'un profil en profondeur).

III.2 Spectre en énergie

Lorsque la haute résolution le permet (afin d'éviter les interférences), il est possible de faire un spectre en énergie sur un élément choisi.

III.3 Imagerie élémentaire

Il existe deux modes pour l'imagerie élémentaire :

- Le mode microscope,
- le mode microsonde.

Dans le premier mode, l'IMS génère une image par projection directe des ions issus de la surface de l'échantillon sur un transducteur circulaire de 25 mm de diamètre 'Channel plate' capable de transformer ponctuellement chacun de ces ions en avalanche d'électrons. Ces derniers produisent des photons par l'intermédiaire d'un écran fluorescent. Cette image directe de la surface permet :

- (1) de faire les réglages de l'optique ionique,
- (2) de faire immédiatement ressortir les défauts éventuels,
- (3) de choisir précisément la zone d'analyse.

Le champ imagé de la surface est dans ce mode compris entre 35 μm et 250 μm .

Le deuxième mode fonctionne de la manière suivante : la surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau ionique primaire de très faible dimension (jusqu'à 0,25 μm). Ce faisceau balaye la surface par pas ajustable. Pour chaque pas l'intensité ionique secondaire est enregistrée dans une matrice de 256 x 256 pixels. On reconstitue ainsi l'image chimique de la surface balayée avec une résolution latérale de l'ordre de grandeur de la sonde primaire. Une image de base -une trame- est obtenue en environ 1 seconde. Il faut cependant noter qu'un faisceau primaire de faible dimension implique un courant ionique très faible. Il faut donc s'attendre à devoir accumuler un grand nombre de trames avant d'obtenir une image suffisamment contrastée. Il faut aussi noter que la vitesse d'érosion de la surface est très faible dans ces conditions.

IV/ Conditions analytiques des profils

Le tableau suivant présente les ions primaires, les tensions initiales d'accélération des ions primaires, le courant primaire et la résolution en masse utilisés pour les différents profils présentés dans ce manuscrit.

Figure (page du manuscrit)	Ions primaires	Tensions initiales d'accélération des ions primaires (keV)	Courant primaire (nA)	Résolution en masse
4-8 (98)	O_2^+	15,14	210	850
4-9 (98)	O_2^+	15,14	220	850
4-12 (102)	O_2^+	15,14	220	850
4-13 (103)	Cs^+	10	13	850
4-14 a (105)	Cs^+	10	13	850
4-14 b (105)	Cs^+	10	13	850
4-14 c (105)	O_2^+	15,14	220	850
5-6 (144)	Cs^+	10	13	850
5-7 (144)	Cs^+	10	13	850
5-10 (148)	Cs^+	10	13	850

Tableau A2-1 : Conditions analytiques des profils présentés dans le manuscrit

ANNEXE 3 :

Méthodes de caractérisation fondées sur l'utilisation des rayons X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique avec un degré d'énergie beaucoup plus élevé que le rayonnement UV. Cette énergie supplémentaire permet aux rayons X d'être absorbés par les électrons du noyau atomique.

La diffusion, l'absorption, la diffraction, l'émission, la fluorescence et la dispersion des rayons X est exploitée dans une grande variété de techniques spectroscopiques. On peut cependant nommer trois applications de base :

- 1- **XRD** (X-Ray Diffraction). Il s'agit de la diffraction de rayons X sur des matériaux cristallins permettant ainsi d'obtenir des informations sur leur structure cristallographique,
- 2- **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Il s'agit de la collecte des photoélectrons émis après l'excitation d'un atome induite par rayons X,
- 3- **XAS** (X-ray Absorption Spectroscopy). Il s'agit de la collecte de rayons X secondaires émis après l'excitation la aussi d'un atome induite par l'émission de rayons X.

Il est à noter que contrairement à la méthode XRD, les deux méthodes : XPS et XAS s'intéressent à la partie corpusculaire des X émis. Dans la suite de cette annexe, nous allons nous intéresser plus particulièrement à ces deux méthodes que nous avons utilisées dans cette thèse qui reposent sur le même principe : l'effet photoélectrique ou de photo-ionisation.

I. Principe de la photo-ionisation

Pour des photons X dont la gamme d'énergie est comprise entre 600 eV et 40 000 eV, l'interaction rayonnement - matière est dominée par le **processus photoélectrique**. Ainsi, lorsqu'un matériau est soumis à un flux de photons X mono-énergétiques (provenant de sources telles que Mg K_{α} (1253,6 eV) ou Al K_{α} (1486,6 eV)), le matériau émet par effet photoélectrique des électrons (issus du cœur de l'atome) comme l'illustre la figure A3-1.

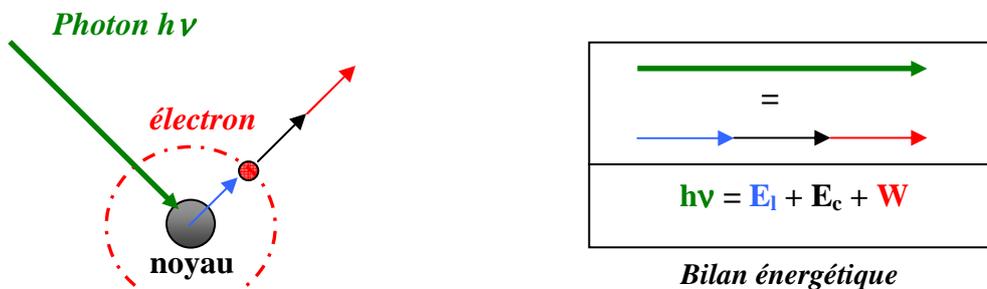


Figure A3-1 : Schéma de principe de l'effet photoélectrique

Les photons possèdent une longueur de pénétration limitée dans un solide, de l'ordre de 1 à 10 micromètres. Ils interagissent avec les atomes de surfaces du matériau, provoquant notamment l'émission d'électrons. Ces électrons possèdent une énergie cinétique E_c mesurable. Il est alors possible d'après le bilan énergétique de remonter à l'énergie E_l qui est l'énergie de liaison de l'orbitale atomique dont provient l'électron émis. L'énergie du photon incident $h\nu$ et le travail nécessaire W pour sortir de l'échantillon sont généralement des grandeurs préalablement déterminées.

II. Application à l'analyse XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

L'analyse XPS, connue aussi sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis), collecte les électrons émis lors de la photo-ionisation pour remonter à leur énergie de liaison $E_l = h\nu - E_c - W$.

Pour les solides, les énergies de liaisons sont rapportées au niveau de Fermi. L'échantillon et le spectromètre étant au même potentiel, leur énergie de Fermi est égale. L'énergie de liaison peut être considérée comme la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final après que l'électron est quitté l'atome. Comme il existe une variété d'état final possible pour les ions d'un atome donné, il existe toute une gamme d'énergie cinétique des électrons émis. De plus, il existe différentes probabilités et sections efficaces pour chaque état final. Sur la figure A3-2, nous avons représenté les énergies de liaisons relatives et les sections efficaces d'ionisation pour un atome d'Uranium.

Par définition, le niveau de Fermi correspond à une énergie de liaison nulle, et la profondeur en-dessous du niveau de Fermi (Fig. A3-2) indique l'énergie relative de l'ion après l'émission de l'électron, ou bien l'énergie de liaison de l'électron. Les longueurs des lignes horizontales indiquent les probabilités relatives des différents processus d'ionisation possible. La dégénérescence des niveaux p, d, f est levée par ionisation faisant apparaître les niveaux $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$, et $f_{7/2}$. Il est possible d'étudier la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite en mesurant le rapport des longueurs horizontales entre deux niveaux dégénérés, c'est-à-dire, en formant le rapport des probabilités pour différents processus de ionisation conduisant à différents états dégénérés. Ce rapport est de 1:2 pour les niveaux p, 2:3 pour les niveaux d, et 3:4 pour les niveaux f.

Chaque élément possède un ensemble d'énergie de liaison unique, donc avec l'analyse XPS nous pouvons identifier un élément et sa concentration à la surface d'un matériau. Parfois des déplacements dans les énergies de liaison peuvent être observés (« chemical shifts »), ils proviennent de différences dans les potentiels chimiques et les polarisabilités des composants. Ces déplacements chimiques peuvent être utilisés pour identifier les états chimiques du matériau analysé.

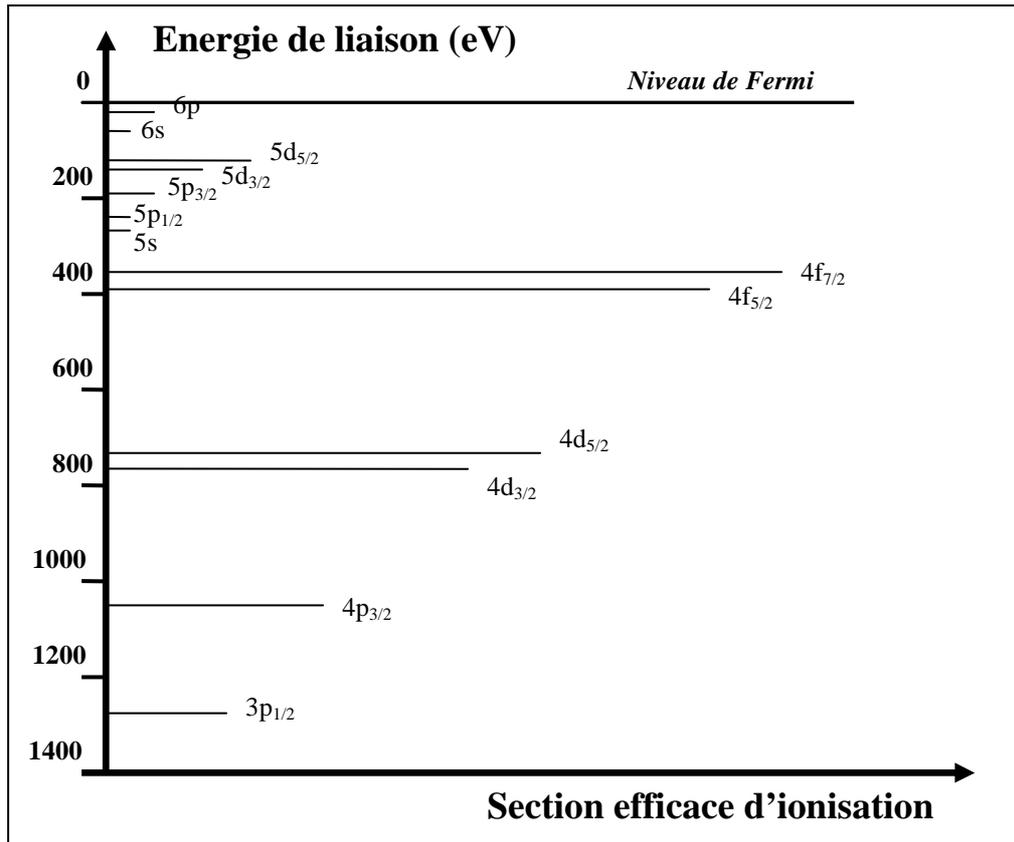


Figure A3-2: Energies de liaison relative et section efficace d'ionisation pour l'atome d'uranium. L'énergie d'ionisation est proportionnelle à la distance en dessous de la ligne indiquant le niveau de Fermi, et la section efficace d'ionisation d'un niveau d'énergie particulier est proportionnelle à la longueur de la ligne horizontale partant de ce niveau.

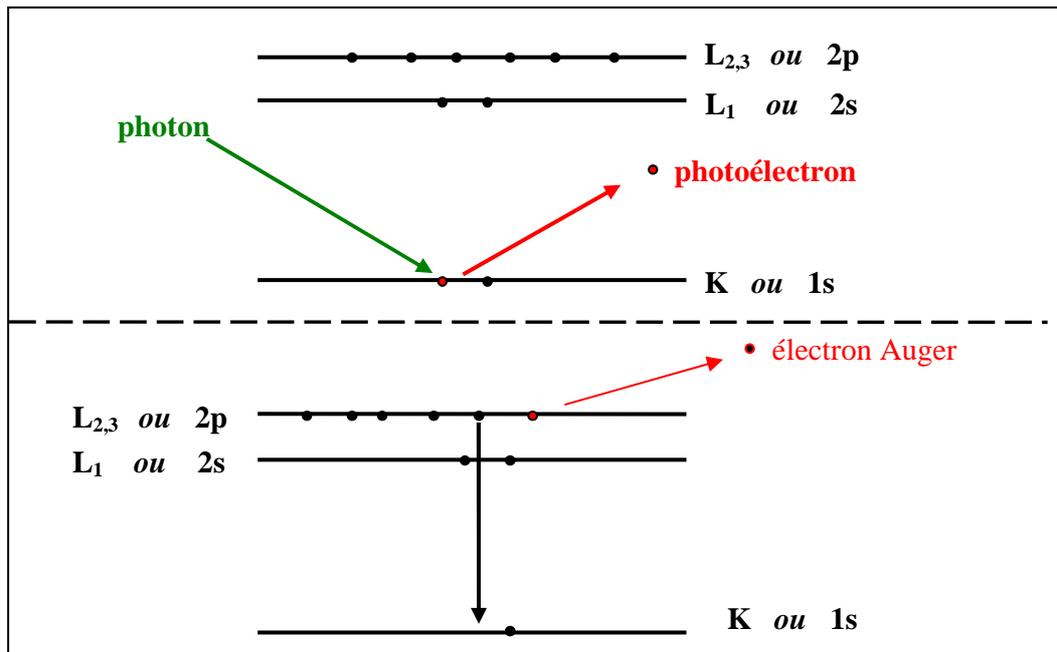


Figure A3-3: Exemple de l'émission d'un électron Auger. Un photon incident cause l'émission d'un photoélectron (figure du haut). Le processus de relaxation (figure du bas) résulte en l'émission d'un électron Auger KLL. La réorganisation des niveaux électroniques aboutit à un état final avec deux électrons vacants sur le niveau 2p.

Lors du processus de photo-ionisation, un mécanisme entre en compétition avec l'émission des photoélectrons, il s'agit de l'émission d'électrons Auger. Après l'émission d'un photoélectron, un électron provenant d'un niveau d'énergie élevée (et donc faiblement lié) peut tomber vers l'orbitale vacante interne comme le montre la figure A3-3. A ce moment précis, un électron Auger est émis pour tenir compte de la conservation d'énergie. L'électron Auger possède donc une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie de l'ion initial et l'énergie de l'ion final doublement ionisé, cette énergie cinétique étant indépendante du mode d'ionisation initiale.

II.1 Probabilités d'interaction des électrons avec la matière

Les probabilités d'interaction des électrons avec la matière sont beaucoup plus importantes que celles des photons. La longueur du parcours dans la matière sans interaction pour un photon est de l'ordre du micromètre alors que pour l'électron elle est de l'ordre de la dizaine d'Ångström. Donc, si l'ionisation d'un atome du matériau peut se produire jusqu'à une profondeur de l'ordre du micromètre, seuls les électrons provenant des premières dizaines d'Ångström de la surface du matériau peuvent quitter cette dernière sans perte d'énergie. Ce sont les électrons qui quittent la surface sans perte d'énergie qui produisent les pics dans un spectre XPS. Sur la figure A3-4, nous avons représenté schématiquement le résultat du calcul du libre parcours moyen inélastique (inelastic mean free path) des électrons pour différents matériaux en Ångström en fonction de l'énergie des électrons.

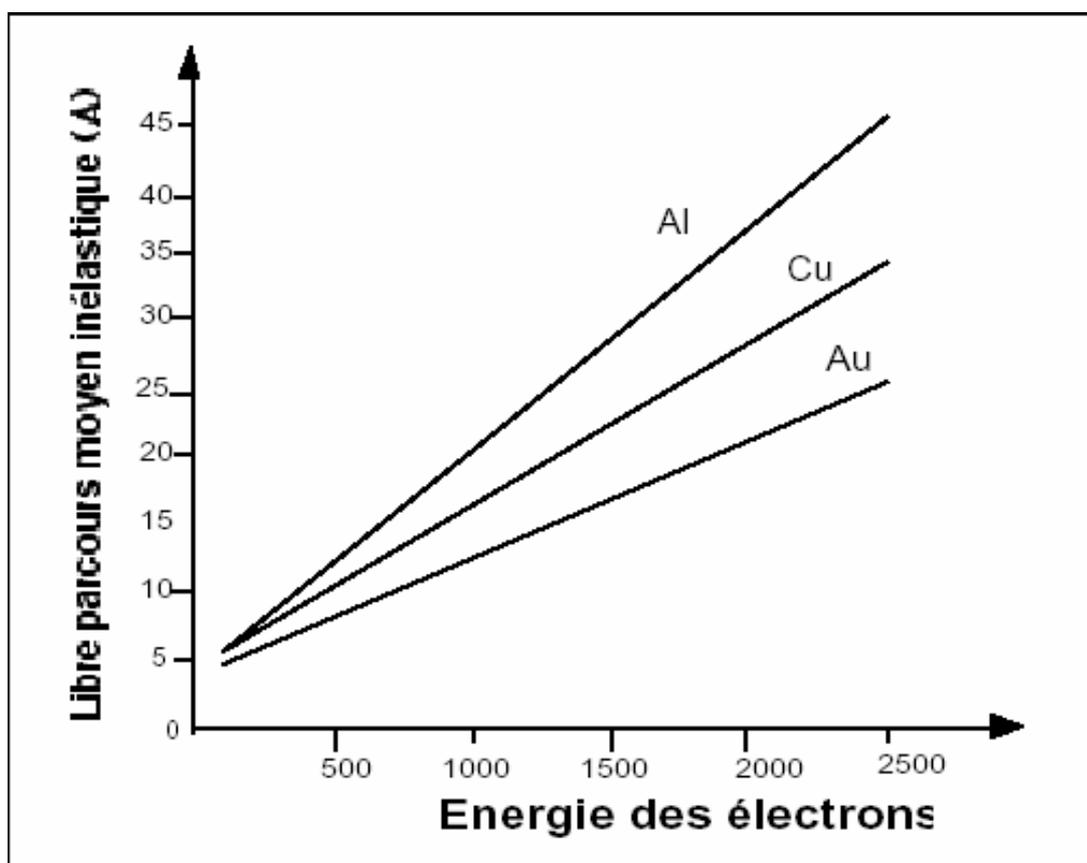


Figure A3-4: représentation du calcul du libre parcours moyen inélastique des électrons dans différents métaux en fonction de l'énergie des électrons en utilisant la méthode de S. Tanuma. [TANUMA-91]

II.2 Analyse quantitative

Après avoir interprété les spectres XPS de manière qualitative, il est important de déterminer les concentrations relatives des différents constituants chimiques des échantillons. Des méthodes sont développées afin de quantifier les mesures XPS, en utilisant l'aire des pics et la hauteur des pics. Pour un échantillon homogène, dans le volume d'analyse, le nombre de photoélectrons par seconde dans un pic spécifique du spectre est donné par :

$$I = K.n.\sigma.\lambda.T.\Sigma$$

avec :

- n : le nombre d'atomes de l'élément
- σ : la section efficace photo-électrique pour l'orbite d'intérêt
- K : l'efficacité dans le processus photo électronique
- λ : le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon
- Σ : l'aire de l'échantillon duquel les photoélectrons sont détectés
- T : l'efficacité de détection des électrons émis de l'échantillon.

De l'équation précédente nous avons:

$$n = \frac{I_x}{K.(\sigma.\lambda.T)_x}$$

Le dénominateur dans cette équation peut être défini comme le facteur de sensibilité atomique $S = K.(\sigma.\lambda.T)$

Une expression générale pour déterminer la fraction d'atomes de n'importe quel type de constituant dans un échantillon, C_x , peut être écrite comme une extension de l'équation précédente.

Donc :

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i}$$

Les valeurs de S, sont basées sur les mesures d'aires de pics, et sont répertoriées dans des bases de données.

Les valeurs de S que l'on peut trouver dépendent bien souvent des caractéristiques de l'appareillage de spectroscopie XPS utilisé et notamment des caractéristiques de la fonction de transmission. L'utilisation du facteur de sensibilité atomique permet de fournir des résultats semi-quantitatifs avec une précision de 10 à 20 %.

Il est à noter que cette technique ne peut être rigoureusement appliquée à des échantillons hétérogènes. De plus, s'il existe une couche de contamination sur l'échantillon, il arrive que cela diminue l'intensité des pics d'énergie de liaison, cette diminution est plus importante pour les pics de hautes énergies que pour les pics de basses énergies.

III. XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)

Le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est supérieure ou égale à celle des premiers niveaux vides de l'atome, ce qui définit le seuil d'absorption. Les modulations au delà du seuil donnent des informations sur l'environnement local de l'atome sondé : le nombre de voisins, les distances les séparant de l'atome absorbeur et dans certains cas la symétrie (coordination et valence) du site, donc sur le site de l'atome sondé.

III.1 Loi d'absorption de Beer-Lambert

Le spectre d'absorption par rayons X implique la mesure du coefficient d'absorption qui est une fonction de l'énergie $\mu(E)$. Ce coefficient provient de la loi de Beer-Lambert qui décrit l'absorption d'un rayonnement dans la matière par la formule :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu(E) \cdot \rho \cdot x)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_0 : \text{intensité incidente de la lumière,} \\ \mu(E) : \text{coefficient d'absorption massique [cm}^2/\text{g]}, \\ \rho : \text{masse volumique du matériau [g/cm}^3\text{]}, \\ x : \text{épaisseur de l'échantillon traversée [cm].} \end{array} \right.$$

D'un point de vue expérimental, ce coefficient est proportionnel à l'intensité du rayonnement X incident (I_0), ainsi qu'aux intensités des rayonnements transmis (I_t) ou émis par fluorescence (I_f) selon le mode de détection choisi. Pour un échantillon homogène d'épaisseur x , la loi de Beer-Lambert permet de déterminer le coefficient d'absorption linéaire (ou absorbance) de la façon suivante :

$$\mu(E) \cdot x = \ln \left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)} \right)$$

Lorsque l'échantillon homogène est supposé infiniment épais, le coefficient d'absorption linéaire peut aussi être obtenu à partir de l'intensité de fluorescence :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)}$$

La fonction $\mu(E)$ ainsi obtenue présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. Ces discontinuités, appelées seuils d'absorptions, sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier vers un état vide ou vers le continuum interatomique. **Chaque seuil se fait à une énergie spécifique de l'élément absorbant.** Le niveau atomique de Bohr d'où provient l'électron photo-ionisé est utilisé pour désigner le seuil d'absorption. Ainsi, un seuil K fait référence à l'ionisation d'un électron 1s, un seuil L à l'ionisation d'un électron 2s, ...

III.2 Régions d'un spectre XAS

Un spectre d'absorption typique au seuil K est représenté sur la figure A3-5. Il montre trois régions qui se distinguent par le comportement de l'électron excité : le Pré seuil, le XANES et l'EXAFS.

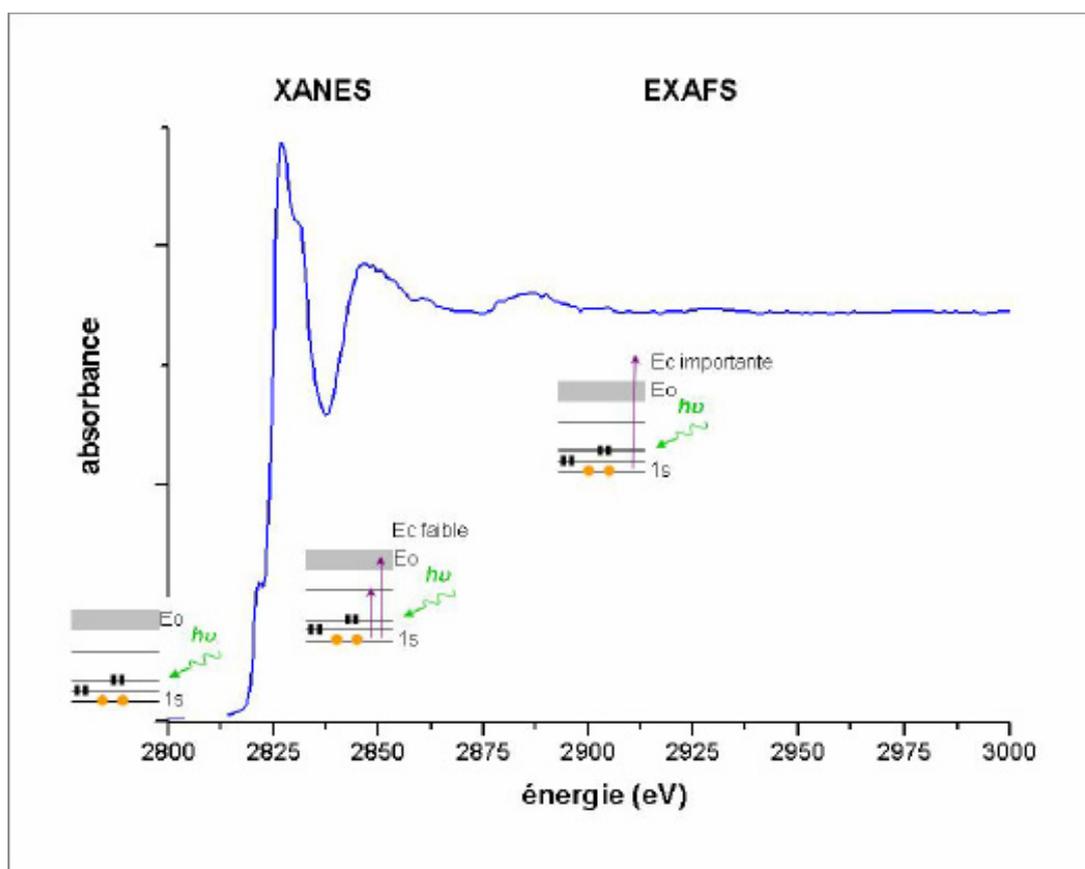


Figure A3-5 : *spectre d'absorption X au voisinage du seuil d'absorption (seuil K du chlore)*

Si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbeur mais reste cependant inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 , les transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés impliquent les premiers niveaux non liés ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques des atomes environnants. Elles interviennent avant la rampe d'absorption dans une région appelée **pré-seuil**. L'intensité et l'énergie des structures visibles varient avec le site de l'ion, le type de liaison métal - ligand et la valence métal - ion.

Lorsque l'énergie du photon augmente, mais sans dépasser E_0 , une augmentation brutale du coefficient d'absorption est observée : il s'agit du **seuil**. Un décalage de la position du seuil de quelques eV vers les hautes énergies est typiquement observé lorsque le degré d'oxydation de l'élément augmente.

Quand l'énergie du photon est proche et légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et possède un libre parcours élastique moyen élevé. Il est sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins, de ce fait, le spectre d'absorption X près du seuil

s'interprète en terme d'ordre à moyenne distance d'un matériau (de 3 à 15 Å environ). Le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple par l'ensemble des atomes environnants, et la symétrie de site joue alors un rôle non négligeable dans le résultat final. Les structures près du seuil contiennent des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Cette partie du spectre d'absorption, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 40 eV au delà et qui inclue donc le pré seuil, le seuil et le post seuil, est appelée spectre **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Au delà des 50 premiers eV après le seuil, à cause de la diminution de libre parcours moyen élastique, l'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur, c'est la région de l'**EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les oscillations qui caractérisent cette région sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de cœur vers un état vide et les ondes rétro diffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur.

Dans cette gamme d'énergie, environ 100-1000 eV après le seuil, les interférences sont correctement décrites, en ne considérant que les diffusions simples par les atomes des premières couches de voisins. Les paramètres pertinents étant les distances inter atomiques locales, la coordinance et le degré de désordre de ces liaisons.

III.3 Spectre EXAFS

III.3.1 Généralités

La fonction d'interférence $\chi(E)$ du spectre EXAFS, est définie comme la partie oscillatoire normalisée de la fonction $\mu(E)$. Elle est donnée par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire au niveau du seuil d'absorption de l'élément d'intérêt dans l'échantillon, et $\mu_0(E)$ représente la partie lissée de la fonction $\mu(E)$, et correspond, d'un point de vue physique, au coefficient d'absorption linéaire ce même élément au sein d'un système isolé (sans atome voisin). Afin d'extraire les paramètres structuraux de la fonction $\chi(E)$, le spectre EXAFS est conventionnellement décrit dans l'espace k , où k représente le vecteur d'onde associé à l'énergie E du photoélectron par la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{h^2}(E - E_0)}$$

avec E_0 l'énergie du seuil d'excitation, m_e la masse d'un électron, et h la constante de Planck. Le spectre EXAFS est alors défini par la fonction $\chi(k)$.

Dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane, la partie oscillante du coefficient d'absorption linéaire aux seuils K est alors donnée par la relation suivante [SAYERS-70][LEE-75] :

$$\chi(k) \approx \frac{|f(k, \pi)|}{k} \cdot \int_0^\infty g(r) \cdot e^{-2r/\lambda(k)} \cdot \frac{\sin(2kr + \sum \phi(k))}{r^2} \cdot dr$$

où $g(r)$ représente la fonction de distribution radiale, traduisant le paysage atomique local autour de l'atome sondé projeté à une dimension ; $f(k, \pi)$ représente l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde ; $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron ; et $\Sigma\phi(k)$ est la somme des déphasages du photoélectron introduits par l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs.

III.3.2 Traitement particulier par une transformée de Cauchy

Habituellement, le signal expérimental χ est représenté en fonction du vecteur d'onde k et le module de la transformée de Fourier en fonction de R , la distance interatomique. La méthode que nous avons utilisé permet de visualiser les contributions du spectre expérimental en trois dimensions : en fonction de R' (représentant la distance interatomique R accompagné d'un déphasage ΔR qui dépend de la nature de l'atome absorbant), de k et du module de la CCWT simultanément.

La transformée en ondelettes d'un signal $\chi(k)$, pondéré d'un facteur de fréquence k , se définit d'une manière générale par la relation (4.15) [CHUI-1992].

$$T_{\psi}[\chi](b, a) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) \cdot \overline{\Psi\left(\frac{k-b}{a}\right)} dk \quad (4.15)$$

Avec : $\Psi_{(b,a)}(k)$ représentant une « famille » d'ondelettes, caractérisés par une forme constante mais de tailles différentes. Les paramètres a et b sont reliés aux espaces réciproque k et aux espaces réels R . b correspond à une valeur de k . a est défini comme étant $n/(2R')$ avec n un paramètre lié au type d'ondelettes utilisée.

Dans ce manuscrit, nous utilisons des ondelettes de Cauchy complexes que Argoul *et al.* [ARGOUL-03] ont défini comme étant :

$$\Psi_n(k) = \left(\frac{i}{k+i}\right)^{n+1} \quad \text{et} \quad \hat{\Psi}_n(R') = 2 \cdot \pi \cdot \frac{R'^n}{n!} e^{-R'} \cdot H(R')$$

Avec : $H(R')$ la fonction « escalier » d'Heaviside.

A partir de ces définitions, Carmona *et al.* [CARMONA-98] ont démontré la relation (4.16) qui lie le module de CCWT à l'amplitude A_j du spectre expérimental.

$$|T_{\psi_n}[\chi]| \approx \frac{1}{2} \cdot \hat{\Psi}_n(n) \cdot A_j(b) \quad (4.16)$$

Toutes les CCWT ont été calculées avec $n = 200$, entraînant une incertitude sur R' de 0,1 Å pour des distances interatomiques inférieures à 6 Å et de 0,3 Å au-delà.

Afin de pouvoir utiliser la transformée en ondelettes sur nos spectres expérimentaux de chlore constitutif et présent dans les « hot spots », il faut pouvoir disposer de références permettant de calculer le déphasage pour l'atome absorbeur. Afin, de nous affranchir d'éventuels artefacts expérimentaux, nous avons donc choisis de calibrer ΔR sur des spectres simulés par calculs ab-initio à l'aide du code FEFF 8.

ANNEXE 4 :

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Le but de cette annexe est de décrire le formalisme mathématique qui régit les équations de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT en anglais) depuis l'équation de Schrödinger qui décrit un système noyaux + électrons jusqu'à sa résolution par l'emploi d'approximations qui sont la LDA et la GGA.

I. Système noyaux-électrons

I.1 Formalisme général

Le solide est un système fortement couplé de deux espèces, électrons et noyaux, avec à la fois des interactions inter et intra espèces. Ces interactions sont décrites par l'Hamiltonien H. Toute l'information sur l'état du système est contenue dans la fonction d'onde ϕ qui est solution de l'équation de Schrödinger (A4.1).

$$H\phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{A4.1})$$

La forme stationnaire de l'équation (A4.1) (donc indépendante du temps) peut s'écrire selon la formulation (A4.2) avec E l'énergie du système.

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{A4.2})$$

L'Hamiltonien H du système est constitué d'une partie cinétique T et d'une partie potentielle V tel que $H = T + V$. Nous pouvons expliciter chacun de ces termes par les équations (A4.3) et (A4.4).

$$T = T_N + T_e = \sum_K -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_K^2 + \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \quad (\text{A4.3})$$

$$V = V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_J \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{A4.4})$$

Où r_i et r_j représentent respectivement la position du $i^{\text{ème}}$ et du $j^{\text{ème}}$ électron d'une part et R_K et R_L la position du $K^{\text{ème}}$ et du $L^{\text{ème}}$ noyau d'autre part.

Il est à noter que les potentiels V_{NN} et V_{Ne} sont des termes classiques de coulomb. Le potentiel V_{ee} par contre est un terme à N-corps électronique complexe qui traduit les interactions quantiques entre électrons.

I.2 La résolution de l'équation de Schrödinger

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on se place généralement dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons e de celui des noyaux N compte tenu de la différence de masse entre les noyaux et les électrons. L'équation de Schrödinger pour les électrons à résoudre se résume alors à l'équation (A4.5).

$$H_{el}(r_i, i = 1 \dots n)\psi(r_i, i = 1, \dots, n) = E_{el}\psi(r_i, i = 1, \dots, n) \quad (A4.5)$$

Avec : $\psi(r_i, i = 1, \dots, n)$ la fonction d'onde poly-électronique de notre système à n électrons.

H_{el} l'hamiltonien électronique contenant le potentiel coulombien (que nous appellerons désormais V_{ext}) et le potentiel V_{ee} .

L'une des premières méthodes pour une résolution de cette équation est la méthode d'**Hartree**. Elle consiste à séparer l'équation de Schrödinger (une équation à n variables) en un système de n équations à une seule variable. Il faut décomposer la fonction d'onde poly-électronique en n fonctions d'onde mono-électronique et considérer pour chaque électron un potentiel provenant d'un champ moyen des autres électrons.

Afin de pouvoir tenir compte des interactions de corrélations, de nombreuses théories post Hartree-Foch ont vu le jour. Nous pouvons citer à titre d'exemple : l'interaction de configuration (CI), la théorie de perturbation à plusieurs corps (MBPT), la méthode de perturbation Moller-Plesset de 2^{ème} ou 4^{ème} ordre (MP2 / MP4), la théorie de la fonctionnelle de la densité, ...

Nous allons voir dans la suite la théorie de la fonctionnelle de densité qui est la théorie utilisée par le code VASP.

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn [**KOHN-64**], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur V_{ext} est une fonctionnelle (une fonction de fonction) unique de la densité électronique $n(r)$. La valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

L'expression de la fonctionnelle $E[n(r)]$ pour un ensemble d'électrons, dans un potentiel extérieur, est décrite par la relation (A4.6).

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$$

$$\text{Avec : } F[n] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (A4.6)$$

Avec $T[n]$ l'énergie cinétique des électrons et $V_{ee}[n]$ le terme d'interaction entre électrons.

En principe, il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental en minimisant directement cette fonctionnelle. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. L'une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à utiliser la formulation de Kohn-Sham. Ces derniers ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps en interaction par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique $n(\vec{r})$ à l'état fondamental. Ils ont extrait de $F[n]$ la contribution de Hartree V_H en définissant la fonctionnelle $G[n]$ suivante :

$$F[n] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[n]$$

Avec : $G[n] = T_S[n] + E_{XC}[n]$ (A4.7)

Où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité $n(\vec{r})$ et $E_{XC}[n]$ contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction, tel que :

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + V_{ec}[n] - V_H[n] \quad (A4.8)$$

Cette dernière est par définition la différence entre la valeur exacte de l'énergie cinétique $T[n]$ et $T_S[n]$ ainsi que la différence entre le potentiel d'interaction électronique $V_{ec}[n]$ et le potentiel d'Hartree $V_H[n]$ définie par l'équation (A4.11).

L'énergie totale du système d'électrons est alors :

$$E[n(\vec{r})] = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (A4.9)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ étant la fonction d'onde mono-électronique du $i^{\text{ème}}$ électron. Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] \right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (A4.10)$$

avec ε_i la valeur propre de l'équation de Kohn Sham pour le $i^{\text{ème}}$ électron. $V_H[n(\vec{r})]$ et $V_{XC}[n(\vec{r})]$ sont respectivement le potentiel d'Hartree et le potentiel d'échange-corrélation définis comme étant :

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (A4.11)$$

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (A4.12)$$

La résolution de ce système d'électrons conduit à un ensemble de monofonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ à partir desquelles, la densité $n(\vec{r})$ est calculée :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1} f_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (A4.13)$$

avec f_i l'occupation de l'état i

Pour résoudre explicitement ces équations, il faut connaître la densité $n(\vec{r})$. Or, elle est calculée à partir des $\Psi_i(\vec{r})$ solutions du système d'équation. Ces équations sont donc auto-

cohérentes puisque la densité, solution de ces équations, doit être égale (en théorie) à celle introduite au départ pour les résoudre.

La forme analytique de tous les termes est connue à l'exception de l'expression exacte du terme d'échange corrélation. Il faut donc recourir à des approximations pour pouvoir l'évaluer.

III. Les approximations usuelles

III.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte mais insoluble ne pratique, en une théorie approchée mais soluble. La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$. Elle consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation, $\epsilon_{XC}[n]$ d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale $n(\vec{r})$. Il est alors possible d'écrire la relation (A4.14)

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n(\vec{r})] d^3 r$$

Avec $E_{XC} = E_X + E_C$ (A4.14)

L'énergie d'échange $E_X[n(\vec{r})]$ s'écrit :

$$E_X[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (A4.15)$$

Pour l'énergie de corrélation, le code utilise donne la possibilité d'utiliser une paramétrisation particulière. Dans le cas de VASP, il est possible de choisir parmi une paramétrisation de Perdew-Becke, Perdew-Wang, Langreth-Mehl et Perdew-Ernzenhof.

III.2 Approximation du gradient généralisé

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{XC} qui dépend et de la densité en r , et du gradient de la densité en r :

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) f_{XC}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d^3 r \quad (A4.16)$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

Il est à noter que pour nos travaux, nous avons utilisé la paramétrisation de Perdew-Wang de 1991 [WANG-91].

Références bibliographiques

A

[AKABORI-91] M. Akabori, and K. Fukuda, “*Release behavior of cesium in irradiated (Th,U)O₂*”, J. Nucl. Mater. **186**, 47-53 (1991)

[ALDERLIESTEN-73] C. Alderliesten, P.G.A.M. Aerts, H.M.J. Van Bijlert, and C. Van der Leun, “*Investigation of ³⁸Ar levels by ³⁷Cl+p reactions: (I) Yield curves, excitation energies and branching ratios*”, Nucl. Phys. A **220**, 284-316 (1973)

[ALLEN-74] G.C. Allen, J.A. Crofts, M.T. Curtis, P.M. Tucker, D. Chadwick, and P.J. Hampson, “*X-Ray photoelectron spectroscopy of some uranium oxides phases*”, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1972-1999), 1296-1301 (1974)

[ANDRA] site web : <http://www.andra.fr/>

[ANISIMOV-91] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, “*Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **44**, 943-954 (1991)

[ANKUDINOV-98] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D Conradson., “*Real space multi-scattering calculation and interpretation of x-ray absorption near-edge structure*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **58**, 7565-7576 (1998)

[ARGOUL-03] P. Argoul, and T.P. Le, “*Wavelet analysis of transient signals*” in *civil engineering*, edited by M. Frémond and P. Maceri (2003)

B

[BAER-80] Y. Baer, J. Shoenes, “*Electronic structure and Coulomb correlation energy in uranium(IV) oxide single crystal*”, Solid State Comm. **33**, 885-888 (1980)

[BAILLY-97] H. Bailly, “*Le combustible nucléaire des Réacteurs à eau sous pression et des réacteurs* ” edited by Valor (1997)

[BARSONY-80] I. Barsony, and J. Giber, “*SIMS depth profiling for the characterization of Si-SiO₂ structures*”, Appl. Surf. Sci. **4**, 1-10 (1980)

[BARTHE-04] M.F. Barthe, S. Guilbert, H. Labrim, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, G. Carlot, P. Garcia and J.P. Piron, “*Near Surface vacancy defects in sintered polished UO₂ disks*”, Mater. Sci. Forum **48**, 445-446 (2004)

[BERERD-06] N. Béererd, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrézic, H. Faust, and E. Balanzat, « *Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation*”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **249**, 513-516 (2006)

[BERGLUND-75] B.O. Berglund, J.O. Thomas, and R. Tellgren, “Hydrogen bond studies. An x-ray determination of the crystal structure of sodium perchlorate monohydrate $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **31**, 1842-1846 (1975)

[BERZINS-90] M. Berzins, in *Developments in the NAG Library software Systems*, edited by J.C. Mason and M.G. Cox, 59-72 (1991)

[BIRCH-47] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, *Phys. Rev.* **71**, 809-824 (1947)

[BLACKBURN-58] P.E. Blackburn, J. Weissbard, and E.A. Gulbransen, “Oxidation of uranium dioxide”, *J. Phys. Chem.* **62**, 897-902 (1958)

[BLOCH-94] P.E. Blöchl, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **50**, 17953-17979 (1994)

[BLOW-71] S. Blow, “The effect of the neutron energy spectrum on neutron displacement damage in niobium”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1107-1113 (1971)

[BOETTGER-00] J.C. Boettger, and A.K. Ray, “All-Electron LCGTO Calculations for Uranium Dioxide », *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 824-830 (2000)

[BUSKER-00] G. Busker, R.W. Grimes and M.R. Bradford, “The diffusion of iodine and caesium in the $\text{UO}_{2\pm x}$ lattice”, *J. Nucl. Mater.* **279**, 46-50 (2000)

C

[CARMONA-98] R. Carmona, W.L. Hwang, and B. Torrèsani, in *wavelet Analysis and its applications*, Academic Press, New-York 9, 271-308 (1998)

[CATLOW-77] C.R.A. Catlow., “Point-Defect and electronic properties of uranium dioxide” *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **353**, 533-566 (1977)

[CEA] site web : <http://CEA.fr/>

[CHU-79] W.K. Chu *et al.*, in *Backscattering spectrometry*, edited by Academic Press (1979)

[CHUI-92] C.K. Chui, in *An introduction to wavelets*, Academic press, San Diego, (1992)

[CONRADSON-00] S.D. Conradson, D.L. Clark, M.P. Neu, W. Runde, and C.D. Tait, “Characterizing the plutonium aquo ions by XAFS spectroscopy”, *Los Alamos Science* **26**, 418-421 (2000)

[CORDFUNKE-84] E.H.P. Cordfunke, and O. Kubaschewski, “The thermochemical properties of the system uranium-oxygen-chlorine”, *Thermochimica Acta.* **74**, 235-245 (1984)

[COX-87] L.E. Cox, W.P. Ellis, R.D. Cowan, J.W. Allen, S.J. Oh, I. Lindau, B.B. Pate, and A.J. Arko, “Valence band photoemission in $\text{UO}_2(111)$ near the 5d resonant photon energy”, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **35**, 5761-5765 (1987)

[CRAMER-76] S.P. Cramer, T.K. Eccles, F.W. Kutzler, K.O. Hodgson, and L.E. Mortenson, “Molybdenum x-ray absorption edge spectra. The chemical state of molybdenum in nitrogenise”, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1287-1288 (1976)

[CROCOMBETTE-01] J.P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien, and T. Petit, “Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **64**, 104107/1-104107/12 (2001)

[CROCOMBETTE-02] J.P. Crocombette, “Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide”, J. Nucl. Mater. **305**, 29-36 (2002)

D

[DETREAUX-02] F. Detreaux, thèse : « Etude ab-initio des impuretés de Pb, Ge et Zr dans le SiO_2 », soutenue en décembre 2002 à l’Université Catholique de Louvain

[DUDAREV-97] S.L. Dudarev, D.N. Manh, and A.P. Sutton, “Effect of Mott-Hubbard correlations on the electronic structure and structural stability of uranium dioxide”, Philos. Mag. B **75**, 613-628 (1997)

[DUDAREV-00] S.L. Dudarev, M.R. Castell, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C. Muggelberg, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, and D.T. Goddard, “Understanding STM images and EELS spectra of oxides with strongly correlated electrons: a comparison of nickel and uranium oxides”, Micron **31**, 363-372 (2000)

[DUVANOV-00] S.M. Duvanov, and A.G. Balogh, “Two-stage diffusion and nanoparticle formation in heavily implanted polycrystalline Al_2O_3 ”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **171**, 475-480 (2000)

E

[EDF] site web : <http://www.edf.fr/>

[ERNE-65] F.C. Erné, and P.M. Endt, “Levels of ^{36}Ar excited in the $^{35}\text{Cl}(p,\gamma)^{36}\text{Ar}$ reaction”, Nucl. Phys. **71**, 593-605 (1965)

[ERNE-66] F.C. Erné, W.A.M. Veltman, and J.A. Witermans, “Odd parity levels excited in the $^{37}\text{Cl}(p,\gamma)^{38}\text{Ar}$ reactions”, Nucl. Phys. **88**, 1-11 (1996)

[ETHERINGTON-75] E.W. Etherington, J.I. Bramman., R.S. Nelson, M. J Norgett, “UKAEA evaluation of displacement damage models for iron”, Nucl. Eng. Des. **33**, 82-90 (1975)

[EVANS-96] J.H. Evans, “The role of directed bubbles diffusion to grain boundaries in post irradiation fission gas release from UO_2 : a quantitative assessment”, J. Nucl. Mater. **238**, 175-182 (1996)

F

[FAVENNEC-93] P.-N. Favennec, « l’implantation ionique pour la microélectronique et l’optique », edited by Masson (1993)

[FILIPPONI-93] A. Filippini, T.A. Tyson, K.O. Hodgson, and S. Mobilio, « *KL edges in x-ray-absorption spectra of third-period atoms: silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine* », Phys. Rev. A **48**, 1328-1338 (1993)

[FLANK-06] A.M. Flank *et al.* : « *LUCIA, a microfocuss soft XAS beamline* », Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **246**, 269-274 (2006)

[FRAZER-65] B.C. Frazer, G. Shirane and D.E. Cox, « *Neutron diffraction study of antiferromagnetic in UO_2* », Phys. Rev. **140**, 448-452 (1965)

[FREYSS-05] M. Freyss, and T. Petit, « *Point Defect in uranium dioxide: ab-initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation* », J. Nucl. Mater. **347**, 44-51 (2005)

G

[GUILBERT-00] S. Guilbert, thèse : « *comportement de l'interface UO_2 / eau argileuse* » soutenue le 16 mai 2000 à l'Université Paris XI d'Orsay

[GOLDSCHMIDT-23] V.M. Goldschmidt, and L. Thomassen, « *Crystal structure of natural and of synthetic oxides of uranium, thorium and cerium* », Videnskap. Skrift. I. Mat-Nat. Klasse **48** (1923)

[GRIMES-91] R.W. Grimes, and C.R.A. Catlow, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **335**, 609-615 (1991).

[GRONVOLD-55] F. Gronvold, « *High temperature X-ray study of uranium oxides in the UO_2 - U_3O_8 region* », J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 357-370 (1995)

H

[HARDING-90] J.H. Harding, in *catalogue européen des propriétés de l'oxyde mixte (U,Pu) O_2 : chapitre V diffusion* (NT SPU/LPCS n°2 de novembre 1990)

[HOCKING-93] W.H. Hocking, R.A. Verrall, P.G. Lucuta, and H.J. Matzke, « *Depth profiling studies of ion implanted cesium and rubidium in simfuel and uranium dioxide* », Radiat Eff. Defects Solids **125**, 299-321 (1993)

[HOCKING-99] W.H. Hocking, R.A. Verrall, and S.J. Bushby, in *International Atomic Energy Agency Report, IAEA-TECDOC-1122*, 111 (1999)

[HOCKING-01] W.H. Hocking, R.A. Verrall and I.J. Muir, « *Migration behaviour of iodine in nuclear fuel* », J. Nucl. Mater. **294**, 45-52 (2001)

[HOEKSTRA-61] H.R. Hoekstra, A. Santoro and S. Siegel, « *The low temperature oxidation of UO_2 and U_4O_9* », J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 166-178 (1961)

[HUBER-78] A.M. Huber, G. Morillot, N.T. Linh, L. Debrun and M. Valladon, « *Quantitative analysis of oxygen in thin epitaxial layers of GaAs by SIMS* », Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B: Condens. Matter **149**, 543-546 (1978)

[HUGGINS-95] F.E. Huggins, and G.P. Huffman, “Chlorine in coal : an XAFS spectroscopic investigation”, Fuel **74**, 556-569 (1995)

I

[IKUSHIMA-01] K. Ikushima, S. Tsutsui, Y. Haga., H. Yasuoaka, R.E. Walstedt, N.M. Masaki, A. Nakamura, S. Nasu, and Y. Onuki, “First-order phase transition in UO_2 : U-235 and O-17 NMR study”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **63**, 104404/1 – 104404/11 (2001)

J

[JOHNSON-05] L. Johnson, C. Poinssot, C. Ferry and P. Lovera, “Estimates of the instant release Fraction for UO_2 and MOX Fuel at $t=0$, A Report of the Spent Fuel Stability [SFS]”, Project of the 5th Euratom Framework Program (March 2005), Nagra Technical Report NTB 04-08, Wettingen 2005

K

[KAHR-01] M.S. Kahr, K.D. Abney, and J.A. Olivares, “Analysis of solid uranium samples using a small mass spectrometer”, Spectrochim. Acta, Part B **56**, 1127-1232 (2001)

[KEIM-77] R. Keim, Gmelin Handbuch der Anorg Chemie : Uran System **55**, 107, Springer Verlag, Berlin (1977)

[KINCHIN-55] G.H. Kinchin, R.S. Pease, “Mechanism of the irradiation disordering of alloys”, J. Nucl. Energy **1**, 200-202 (1955)

[KIRBY-81] J.A. Kirby, D.B. Goodin, T. Wydrzynski, A.S. Robertson, and M.P. Klein, “State of manganese in the photosynthetic apparatus. 2. X-ray absorption edge studies on manganese in photosynthetic membrane”, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5537-5542 (1981)

[KITTEL] C. Kittel, in *Physique de l'état solide*, edited by DUNOD (Paris, 1998)

[KLEYKAMP-85] H. Kleykamp, “The chemical state of the fission products in oxydes fuels”, J. Nucl. Mater. **131**, 221-246 (1985)

[KLEYKAMP-93] H. Kleykamp, “The solubility of selected fission products in UO_2 and $(U,Pu)O_2$ ”, J. Nucl. Mater. **206**, 82-86 (1993)

[KOHAN-00] AF. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO ”, Phys. Rev. B: Condens Matter **61**, 1501915027 (2000)

[KOHN-64] P. Hohenberg and W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. Phys. Rev. B: Condens. Matter **136**, 864-871 (1964)

[KOTANI-93] A. Kotani, and H. Ogasawara, “Theory of core-level spectroscopy in actinide systems”, Physica B **186-188**, 16-20 (1993)

[KRESSE-99] G. Kresse, and J. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **59**, 1758-1775 (1999)

[KWOK-94] R. Kwok, page web du freeware à télécharger :
<http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>

L

[LABRIM-05] H. Labrim, M.-F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel, and J.P. Piron, “*Thermal evolution of vacancy defects induced in sintered polished UO₂ disks by helium implantation*”, Appl. Surf. Sci. **252**, 3256-3261 (2005)

[LARADIO] site web : <http://laradioactivite.com/>

[LASKOWSKI-04] R. Laskowski, G.K.H. Madsen, P. Blaha, and K. Schwarz, “*Magnetic structure and electric-field gradients of uranium dioxide: An ab initio study*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **69** 140408 (2004)

[LEE-75] P.A. Lee, and J.B. Pendry ; « *Theory of the x-ray absorption fine structure* », Phys. Rev. B: Condens. Matter **11**, 2795-2811 (1975)

[LESUEUR-93] D. Lesueur and A. Dunlop, “*Damage creation via electronic excitations in metallic targets. II. A theoretical model*”, Radiat Eff. Defects Solids **126**, 163-172 (1993)

[LEVET-78] J.C. Levet, thèse : “*Oxyhalogénures d’uranium de valence III, IV, V. Etudes structurales et magnétiques* », soutenue en 1978, à l’Université de Rennes

M

[MARIN-69] J.F. Marin, and P. Contamin, “*Uranium and oxygen self-diffusion in uranium dioxide*”, J. Nucl. Mater. **30**, 16-25 (1969)

[MATHIOT-91] D. Mathiot and S. Martin, “*Modeling of dopant diffusion in silicon : An effective diffusivity approach including point-defect couplings*”, J. Appl. Phys. **70**, 3071-3080 (1991)

[MATHIOT-00] D. Mathiot, “*dopage et diffusion dans le silicium*”, cours pour l’institut d’Electronique du solide et des systèmes de Strasbourg, lien : <http://www-phase.c-strasbourg.fr/~mathiot/Ressources/DopageDiff.pdf>

[MATTILA-96] T. Mattila, and R.M. Nieminen, “*Ab initio study of oxygen point defects in GaAs, GaN, and AlN*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **54**, 16676-16682 (1996)

[MATZKE-80] Hj. Matzke, “*Gas release in UO₂ – a critical review*”, Rad. Effects **53**, 219-242 (1980)

[MATZKE-83-a] Hj. Matzke, and Turos A., “*Erratum: Surface damage in UO₂ due to mechanical polishing and ion bombardment*”, J. Nucl. Mater. **114**, 349-352 (1983)

[MATZKE-83-b] Hj. Matzke, “*Radiation enhanced diffusion in UO₂ and (U,Pu)O₂*”, Rad. Effects **75**, 317-325 (1983)

- [MATZKE-84] Hj. Matzke, “*Precipitation of Xe and Cs into bubbles ; kinetics of bubbles migration and alternative*”, Eur. Appl. Res. Nucl. Sci. Technol. **5**, 1105 (1984)
- [MATZKE-86] Hj. Matzke, “*Diffusion processes in nuclear fuels*”, J. Less-Common Metals **121**, 537-564 (1986)
- [MATZKE-87] Hj. Matzke, “*Atomic transport in UO₂ and Mixed Oxides (U,Pu)O₂*”, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **83**, 1121-1142 (1987)
- [MATZKE-91] Hj. Matzke, O. Meyer, A. Turos, “*Damage recovery in the U-sublattice of ion implanted UO₂ between 5 K and 2000 K*”, Radiat Eff. Defects Solids **119-121**, 885-890 (1991)
- [MATZKE-92] Hj. Matzke, A. Turos, “*Ion implantation studies of UO₂ and UN*”, J. Nucl. Mater. **188**, 285-292 (1992)
- [MATZKE-01] Hj. Matzke, T. Wiss, “*Radiation Damage in Nuclear Materials*”, ITU Annual report 2000 – (EUR 129812) 30-43 (2001)
- [MEEK-01] T. Meek, “*Semiconductive properties of uranium oxides*”, Waste Management **2001** Symposium, Arizona, February 25-March 1
- [MEZEY-79] G. Mezey, E. Kótai, T. Nagy, L. Lohner, A. Manuba, V. Gyulai, R. Deline, C.A. Evans, R.J. Blattner Jr., “*A comparison of techniques for depth profiling oxygen in silicon*”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **167**, 279-287 (1979)
- [MOLNAR-03] G.L. Mólnar, Zs. Revay, T. Belgya, “*Accurate absolute intensities for the ³⁵Cl(n, γ) reaction gamma-ray standard*”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **213**, 32-35 (2003)
- [MONKHORST-76] H.J. Monkhorst, and J.D. Pack, “*Special points for Brillouin-zone integrations*”, Phys. Rev. B **13**, 5188-5192 (1976)
- [MOONEY-49] R.C.L. Mooney, “*The Crystal Structure of thorium chloride and uranium chloride*”, Acta Cryst. **2**, 189-191 (1949)
- [MOROSIN-68] B. Morosin, “*Crystal structures of anhydrous Rare-Earth chlorides*”, J. Chem. Phys. **49**, 3007-3012 (1968)
- [MOTT-74] N.F. Mott, in *Metal-Insulator Transitions*, edited by Taylor and Francis (London, 1974)
- [MOUJAHID-03] El M. Moujahid, J.P. Besse et F. Leroux, “*Poly(styrene sulfonate) layered double hydroxide nanocomposites. Stability and subsequent structural transformation with changes in temperature*”, J. Mater. Chem. **13**, 258-264 (2003)
- [MULLER-88] A. Müller, V. Naundorf, and M.-P. Macht, “*Point defect sinks in self-ion-irradiated nickel : A self-diffusion investigation*”, J. Appl. Phys. **64**, 3445-3455 (1988)
- [MUNOZ-03] M. Munoz, P. Argoul, F. Farges, “*Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: a qualitative approach*”, Am. Mineral. **88**, 694–700 (2003)

[MYERS-76] S.M. Myers, D.E. Amos, D.K. Brice, “*Modeling of enhanced diffusion under ion irradiation*”, J. app. Phys. **47**, 1812-1819 (1976)

N

[NEFEDOV-88] V.I. Nefedov, V.G. Yarzhemsky, A.V. Chuvaev, E. M. Trishkina, “*Determination of effective atomic charge, extra-atomic relaxation and Madelung energy in chemical compounds on the basis of x-ray photoelectron and Auger transition energies*”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **46**, 381-404 (1988)

P

[PEAK-85] D. Peak, and R.S. Averback, « *Influences of thermal spikes in ion beam mixing* », Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B **7/8**, 561-565 (1985)

[PETIT-97] T. Petit, « *Etude de la structure électronique des actinides et de leur dioxydes. Application aux défauts ponctuels et au gaz de fission dans le dioxyde d’uranium* », Thèse CEA-R-5743 Soutenue à Grenoble en 1997

[PHILIBERT-85] J. Philibert : « *Diffusion et transport de matières dans les solides* », édité by les EDITIONS DE LA PHYSIQUE, 1-4 (Paris, 1985)

[PIREAUX-77] J.J. Pireaux, J. Riga, E. thibaut, C. Tenret-Noël, R. Caudano ; J. J. Verbist, “*Shake-up satellites in the x-ray photoelectron spectra of uranium oxides and fluorides. A band structure scheme for uranium dioxide, UO₂*”, Chem. Phys. **22**, 113-120 (1977)

[PRECCI-01] PRECCI report CEA-R-5958 (E) volume **1**, 168 (2001)

[PRUSSIN-88] S.G. Prussin, D.R. Olander, W.K. Lau and L. Hansson, “*Release of fission products (Xe, I, Te, Cs, Mo and Tc) from polycrystalline UO₂*”, J. Nucl. Mater. **154**, 25-37 (1988)

Q

[QIAN-88] G.X. Qian, R.M. Martin, and D.J Chadi, “*First-principles study of the atomic reconstructions and energies of gallium- and arsenic-stabilized gallium arsenide(100) surfaces*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **38**, 7649-63 (1988)

[QUERE-88] Y. Quéré, in *Physique des matériaux*, edited by Ellipses, 154-157 (Paris, 1988)

R

[RAVEL-05] B. Ravel and M. Newville, “*ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*”, J. Synch. Rad. **12**, 537-541 (2005)

[REHR-91] J.J. Reher, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, and C. albers, “*Theoretical X-Ray Absorption Fine Structure Standards*”, J. Am. Chem. Soc. **113**, 5135-5140 (1991)

[REUTER-03] K. Reuter, and M. Scheffler, “*Composition and structure of the RuO₂ (110) surface in an O₂ and CO environment: Implications for the catalytic formation of CO₂*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **68**, 045407-1 / 045407-11 (2003)

[ROHWER-98] E.R. Rohwer, Department of Chemistry, University of Pretoria, personal communication (1998)

[ROUSSEAU-04] G. Rousseau, L. Desgranges, J.C. Nièpce, M. Pijolat, G. Baldinozzi, and J.F. Bélar, « *Contribution of the synchrotron diffraction study of the oxidation of uranium dioxide at 250 °C* », J. Phys. IV France **118**, 127-134 (2004)

[ROUSSEAU-06] G. Rousseau, L. Desgranges, F. charlot, N. Millot, J.C. Nièpce, M. Pijolat, F. Valdivieso, G. Baldinozzi, and J.F. Bélar, « *A detailed study of UO₂ to U₃O₈ oxidation phases and the associated rate-limiting steps* », J. Nucl. Mater. **355**, 10-20 (2006)

S

[SABIONI-98] A.C.S Sabioni, W.B. Ferraz, and F. Millot, “*First study of uranium self diffusion in UO₂ by SIMS*”, J. Nucl. Mater. **257**, 180-184 (1998)

[SABIONI-00] A.C.S Sabioni, W.B. Ferraz, and F. Millot, “*Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline UO₂*”, J. Nucl. Mater. **278**, 364-369 (2000)

[SAYERS-70] D.E. Sayers, F.W. Lytle, and E.A. Stern, “*Point scattering theory of X-ray K-absorption fine structure*”, in *Advances in X-ray analysis*, 248-271 (1970)

[SHADLE-94] S.E. Shadle, thèse : “*Ligand K-edge X-ray absorption spectroscopic studies of the electronic structure of inorganic model complexed and metalloprotein active sites*”, soutenue en Aout 1994 à l’University de Stanford

[SHEPPARD-96] S.C. Sheppard, L.H. Johnson, B.W. Goodwin, J.C. Tait, D.M. Wuschke and C.C. Davison, “*Chlorine-36 in nuclear waste disposal -I. Assessment results for used fuel with comparison to ¹²⁹I and ¹⁴C*”, Waste Manage. **16**, 607-614 (1996)

[SHIRLEY-72] D.A. Shirley, “*High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **5**, 4709–4714 (1972)

T

[TANUMA-91] S. Tanuma, C. J. Powell, and D.R. Penn, “*Calculations of electron inelastic mean free paths*”, Surf. Interface Anal., **1991**, 17, p. 911-926

[TESMER-95] J.R. Tesmer, and M. Nastasi, in *Handbook of modern ion beam materials analysis*, edited by J.R. Tesmer and M. Nastasi (Pittsburgh, 1995)

[TOUGAARD-87] S. Tougaard and I. Chorkendorff, “*Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **35**, 6570-6577 (1987)

[TOULEMONDE-92] M. Toulemonde, C. Dufour and E. Paumier, “*Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **46**, 14362-16369 (1992)

[TURNBULL-82] J.A. Turnbull, C.A. Friskney, J.R. Findlay, F.A. Johnson, and A.J. Walter, “*The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide*”, J. Nucl. Mater. **107**, 168-184 (1982)

V

[VAN SAMBEEK-98] A.I. Van Sambeek, R.S. Averback, C.P. Flynn, M.H. Yang, W. Jager, “*Radiation enhanced diffusion in MgO*”, J. App. Phys. **83**, 7576-7584 (1998)

[VASP] site web : <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

[VERBIST-75] J. Verbist, J. Riga, J.J. Pireaux, and R. Caudano, “*X-ray photoelectron spectra of uranium and uranium oxides. Correlation with the half-life of $^{235}\text{U}^m$* ”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **5**, 193-205 (1975)

W

[WACHSMAN-04] E.D. Wachsman, “*Effect of oxygen sublattice order on conductivity in highly defective fluorite oxides*”, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 1281-1285 (2002)

[WANG-91] Y. Wang, and J.P. Perdew, “*Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **43**, 8911-8916 (1991)

[WHEELER-64] V.J. Wheeler, R.M. Dell, and E. Wait, “*Uranium trioxide and the UO_3 hydrates*”, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1829-1845 (1964)

[WIKI] site web : <http://fr.wikipedia.org>

[WILLIS-63] B.T.M. Willis, “*Positions of the Oxygen Atoms in $\text{UO}_{2.13}$* ”, Nature **197**, 755-756 (1963)

[WILLIS-64] B.T.M. Willis, “*Point defects in uranium oxides*”, Proc. Br. Ceram. Soc. **1**, 9-19 (1964)

[WILSON-89] R.G. Wilson, F.A. Stevie, and C.W. Magee, “*Secondary Ion Mass Spectrometry : A practical handbook for depth profiling*”, **1989**, Wiley, New York

Y

[YOO-98] C-S Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, “*Phase diagram of uranium at high pressures and temperatures*”, Phys. Rev. B: Condens. Matter **57**, 10359-10362 (1998)

Z

[ZIEGLER-85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, “*The Stopping and Range of Ions in Solids*”, **1985**, New York

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1-1 : Schéma simplifié d'un REP	17
Figure 1-2 : Composition du combustible irradié pendant 3 ans dans un REP [LARADIO]	18
Figure 1-3 : Répartition en masse des fragments de fission d'un noyau d' ^{235}U [LARADIO]	19
Figure 1-4 : Le cycle du combustible en France [CEA]	23
Figure 1-5 : Minerai d'uranium [WIKI]	24
Figure 1-6 : Yellow cake (agrandissement en médaillon) [LARADIO]	24
Figure 1-7 : Schéma du principe de la diffusion gazeuse	26
Figure 1-8 : a-Préparation des assemblages de combustible [CEA] / b-assemblage de combustible utilisé en REP [BAILLY]	28
Figure 1-9 : Systèmes prédominants en fonction du temps [PRECCI]	31
Figure 1-10 : Schémas des systèmes envisagés lors d'un entreposage / stockage [PRECCI]	31

CHAPITRE 2

Figure 2-1 : Deux représentations du système UO_2 : (a) par le sous-réseau cationique qui est cubique à faces centrées. (b) par le sous-réseau anionique qui forme un ensemble de réseaux cubiques simples.	34
Figure 2-2 : Schéma de la population en électrons de bandes d'énergie permises dans un isolant, un conducteur et deux semi-conducteur (à $T > 0 \text{ K}$). Les zones grisées évoquent des régions remplies d'électrons. E_f représente l'énergie de Fermi [KITTEL]	36
Figure 2-3 : Comparaison de la conductivité thermique de l' UO_2 monocristallin avec des isolants, des semi-conducteurs et des conducteurs types [MEEK-01]	37
Figure 2-4 : Variation de la densité et du gonflement en fonction du rapport O/U lors de l'oxydation de la matrice UO_2 [PRECCI]	38
Figure 2-5 : Diagramme de phases du système U-O [KEIM-77]. Seules les principales phases ont été indiquées pour ne pas surcharger le diagramme	39
Figure 2-6 : Illustration des défauts ponctuels usuels. (a) : lacune d'un atome B (V_B). (b) substitution d'une impureté C en B (C_B). (c) interstitiel de l'impureté C (C_I). (d) auto-interstitiel d'un atome A (A_I)	42
Figure 2-7: Illustration d'un défaut de Frenkel (V_A^\bullet, A_i') (à gauche) et d'un défaut double de Schottky (V_A^\bullet, V_B') (à droite)	43
Figure 2-8 : Interstitiel de chlore (Cl_I^0) dans le site octaédrique du réseau UO_2	43
Figure 2-9 : Exemple d'illustration de la création d'une paire de Frenkel d'oxygène lors de l'irradiation	46

CHAPITRE 3

Figure 3-1 : Description schématique du protocole expérimental mis en place pour étudier la diffusion du chlore dans UO_2 . Les flèches indiquent un état particulier de l'échantillon : poli (rayée), implanté (blanche), recuit (en gris clair) ou irradié (en gris foncé).	53
Figure 3-2 : Quelques caractéristiques des principaux isotopes radioactifs du chlore : chemin de désintégration et temps de demi-vie (T). Seul l'isotope ^{36}Cl existe à l'état naturel (Le rapport du ^{36}Cl au Cl stable dans l'environnement est d'environ $700 \times 10^{-15} : 1$)	55
Figure 3-3 : Exemple simulé par SRIM-2003 d'un profil de ^{37}Cl implanté dans UO_2 à 250 keV (à gauche) ainsi que le profil de concentration des lacunes créées par cascades de collisions lors de la même implantation (à droite)	56
Figure 3-4 : « Sputtering » de la surface d' UO_2 provoqué par le bombardement ionique de ^{37}Cl (énergie incidente de 360 keV)	59
Figure 3-5 : Dispositif de recuit utilisé à l'IPNL	60
Figure 3-6 : Rampe de température utilisée lors des recuits thermiques	61
Figure 3-7 : Schéma de principe du TANDEM	62
Figure 3-8 : Schéma de l'extrémité de la voie 420 (vue de dessus)	63
Figure 3-9 : Photo de l'extrémité de la voie 420	63
Figure 3-10 : Schéma de la cellule d'irradiation (vue de côté)	64
Figure 3-11 : Schéma simplifié du porte-échantillons	65
Figure 3-12 : Région 2000-2400 keV du spectre des gammas émis par la réaction $^{37}Cl(p, \gamma)^{38}Ar$ dans un échantillon d' UO_2 implanté en chlore-37 à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ et pour une énergie des protons émis $E_p = 1300 \text{ keV}$.	67
Figure 3-13 : Schéma de principe d'un IMS 6f	68
Figure 3-14 : Photo prise en mode microscope de 2 cratères réalisés par abrasion SIMS sur la surface d'un échantillon d' UO_2	69
Figure 3-15 : Protocole utilisé pour convertir le spectre brut expérimental en profil de concentration	70
Figure 3-16 : Images MEB selon différents grossissements d'un cratère obtenu après abrasion	71
Figure 3-17 : Reconstruction en 3D de la surface d'un échantillon d' UO_2 abrasé par SIMS dans un cratère de $(150 \times 150) \mu\text{m}^2$	72
Figure 3-18 : Visualisation en 2D de la profondeur du cratère	73
Figure 3-19 : Profil moyen de la profondeur du cratère	73
Figure 3-20 : Exemple d'acquisition par SIMS des signaux ^{37}Cl et ^{254}UO sur un échantillon d' UO_2 préalablement implanté en $^{37}Cl^+$ avec la source O^{2+} (a) et avec la source Cs^+ (b)	74
Figure 3-21: Représentation schématique de la superposition des profils SRIM et SIMS	75
Figure 3-22 : Images ioniques du ^{35}Cl (a), du ^{37}Cl (b) et de ^{254}UO (c) effectuées sur un échantillon d' UO_2 implanté en ^{37}Cl . La couleur rouge indique une concentration en élément sondé importante	76
Figure 3-23 : Spectres XPS dans la région des pics U_{4f} des 3 composés de référence : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 [GUILBERT-00]	79
Figure 3-24 : Spectres XPS dans la région du pic O_{1s} des 3 références : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 [GUILBERT-00]	79
Figure 3-25: Spectres XPS dans la région de la bande de valence des 3 références : UO_2 , U_3O_8 et UO_3 [GUILBERT-00]	80
Figure 3-26 : Vue aérienne du PSI/SLS et disposition des voies à l'intérieur du SLS	81
Figure 3-27 : Vue de côté de l'optique de la voie LUCIA	82

Figure 3-28 : Protocole d'analyse des spectres XAS.....85

CHAPITRE 4

Figure 4-1 : Spectre XPS d'un échantillon d' UO_2 vierge et d'un échantillon d' UO_2 implanté puis recuit pendant 1 h à 1200 °C	88
Figure 4-2 : Représentation de l'ajustement réalisé par XPSpeak 4.1 des pics U(5f) et U-O(2p). Ces pics sont issus de la bande de valence des spectres représentatifs de l'échantillon d' UO_2 vierge et de l'échantillon d' UO_2 recuit à 1200°C pendant 1 h. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon	89
Figure 4-3 : Représentation de l'ajustement réalisé par XPSpeak 4.1 des pics $U_{4f}^{5/2}$ et $U_{4f}^{7/2}$ issus des spectres représentatifs de l'échantillon d' UO_2 vierge et de l'échantillon d' UO_2 recuit à 1200°C pendant 1 h. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon	90
Figure 4-4 : Caractérisation des phénomènes de diffusion « classique ». Le tracé rouge représente la courbe initiale et la courbe en blanc le profil final. a – Diffusion pure (aires égales) ; b – transport pur (aires égales) et c – perte (aires différentes)	93
Figure 4-5 : Profils de concentration de ^{127}I implanté dans UO_2 (10^{13} at/cm ² à 150 nm) et recuits à 1650 °C [HOCKING-01]	94
Figure 4-6 : Profils de concentration de ^{127}I implanté dans UO_2 (10^{11} at/cm ² à 150 nm) et recuits à 1400 °C et à 1650 °C [HOCKING-01]	95
Figure 4-7 : Profils de concentration du ^{37}Cl implanté, du ^{35}Cl constitutif et du profil simulé par SRIM pour du ^{37}Cl implanté à 10^{13} at/cm ² à 270 keV	96
Figure 4-8 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté (270 keV pour une dose d'implantation de 2×10^{12} at.cm ⁻²) dans UO_2 pour des recuits à 1100°C de 1, 2 et 4 h	98
Figure 4-9 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté (270 keV pour une dose d'implantation de 5×10^{15} at/cm ²) dans UO_2 pour des recuits à 1100°C de 1, 2 et 4 h	98
Figure 4-10 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté (270 keV pour une dose d'implantation de 5×10^{15} at./cm ²) dans UO_2 pour des recuits à 1100°C de 1 et 2 h	99
Figure 4-11 : Relâchement et gain (dans le pic de surface) en chlore observés sur les échantillons implantés à 5×10^{15} at.cm ⁻² et à 2×10^{12} at.cm ⁻² (270 keV) et recuits à 1100 °C pendant 1, 2 et 4 heures	101
Figure 4-12 : Evolution du ^{37}Cl après un recuit à 1100°C pour une implantation initiale à 800 keV pour une dose d'implantation de 2×10^{13} at.cm ⁻²	102
Figure 4-13 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté dans UO_2 (10^{13} at/cm ² à 270 keV) non recuit (0 h) et recuit à 900 °C pendant 50 heures.	103
Figure 4-14 : Profils de concentration de ^{37}Cl implanté dans UO_2 (10^{13} at/cm ² à 270 keV) pour différents temps de recuit à 1000°C (a), 1100°C (b) et 1200 °C (c)	105
Figure 4-15 : Profils de concentration de Ti implanté dans Al_2O_3 (température d'implantation de 830 °C) [DUVANOV-00]	106
Figure 4-16 : Présentation de la zone d'intérêt pour la modélisation « classique » des résultats sur un échantillon tel qu' implanté à 270 keV et 10^{13} at.cm ⁻² et un échantillon implanté dans les mêmes conditions puis recuit à 1000 °C	107
Figure 4-17 : Exemples d'ajustement du modèle théorique sur les courbes expérimentales des échantillons implantés à 270 keV pour une dose d'implantation de 10^{13} at/cm ² ...	109
Figure 4-18 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion thermique du chlore dans UO_2 ...	110
Figure 4-19 : Profils SIMS et indications des régions des photos ioniques sur deux échantillons UO_2 implantés en chlore (270 keV et 10^{13} at.cm ⁻²) dont un qui a été recuit à 1100 °C pendant 5 heures	112

Figure 4-20 : Répartition de ^{35}Cl , ^{37}Cl et ^{254}UO d'un échantillon implanté en ^{37}Cl (270 keV / 10^{13} at.cm $^{-2}$) non recuit (a, b et c) et d'un échantillon recuit à 1100 °C pendant 5 heures (d, e, f)	113
Figure 4-21 : Répartition élémentaire du ^{37}Cl (a) et de ^{254}UO (b) près de la surface d'un échantillon UO_2 recuit à 1100 °C pendant 5h	114
Figure 4-22 : Cartographie du chlore réalisée sur l'échantillon implanté puis recuit	115
Figure 4-23 : Spectres XANES en fonction du temps de l'échantillon UO_2 vierge	116
Figure 4-24 : Comparaison des différents spectres XANES obtenus au seuil K du chlore les échantillons UO_2	117
Figure 4-25 : Comparaison entre les spectres du chlore dans les amas, de chlore constitutif, des chlorures d'uranium de référence (a) et des oxychlorures d'uranium de référence (b)	118
Figure 4-26 : Comparaison des spectres XANES des composés de référence NaCl et NaClO_4 avec ceux du chlore constitutif. Les traits en pointillés indiquent la position du seuil de chaque spectre	120
Figure 4-27 : Variations et dépendance de E_0 (eV) en fonction du degré d'oxydation. La zone hachurée représente le domaine d'incertitude pour notre étude	121
Figure 4-28 : Comparaison entre les spectres expérimentaux XANES de NaCl et de NaClO_4 avec les spectres modélisés par FEFF 8.2	123
Figure 4-29 : CCWT calculées à partir du spectre FEFF de NaCl (a) et de NaClO_4 (b)	123
Figure 4-30 : CCWT calculées à partir du spectre expérimental de $\text{U}_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ (a) et de UCl_4 (b)	124
Figure 4-31 : CCWT calculée à partir du spectre expérimental du chlore constitutif	125
Figure 4-32 : Représentation schématique de la diffusion d'une paire AX	127
Figure 4-33 : Profils initiaux de la distribution du chlore implanté (270 keV) et de la distribution des défauts associés simulés par SRIM-03	129
Figure 4-34 : Exemple de représentation du modèle paire lacune / atome de chlore	129
Figure 4-35 : Représentation schématique de l'élargissement Doppler	130
Figure 4-36 : Fractions d'annihilation de faible moment S (a) et de fort moment W (b) en fonction de l'énergie incidente des positons « lents » et S en fonction de W (c) mesurées dans les disques UO_2 vierges	131
Figure 4-37 : Fractions d'annihilation de faible moment S (a) et de fort moment W (b) en fonction de l'énergie incidente des positons « lents » et S en fonction de W (c) mesurées dans les disques UO_2 implantés avec des ions Cl^+ de 800 keV à différentes fluences : comparaison avec un disque implanté avec des ions ^3He de 1 MeV à une fluence de 1×10^{17} cm $^{-2}$.	132

CHAPITRE 5

Figure 5-1 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'or dans l'aluminium métal sous irradiation de neutrons [PHILIBERT-85] (a) et diagramme d'Arrhenius de l'autodiffusion de l'uranium et du plutonium dans MO_2 avec différentes concentrations de Pu (0 ; 2,5 et 15 %) [MATZKE-83-b] (b)	138
Figure 5-2 : Distribution de ^{37}Cl (360 keV pour une dose de 10^{13} at.cm $^{-2}$) dans une matrice UO_2 et distribution des défauts créés par l'irradiation de ^{127}I (63,5 MeV pour une fluence de 5×10^{14} at.cm $^{-2}$) dans une feuille d'aluminium et dans UO_2 .	

<i>L'origine de l'axe des abscisses indique la limite entre Al et UO₂</i>	139
Figure 5-3 : <i>Distribution des défauts du à l'implantation de ³⁷Cl (dose de 10¹³ at.cm⁻²) et dus à l'irradiation de ¹²⁷I (fluence de 5x10¹⁴ at.cm⁻²) dans UO₂.</i>	140
Figure 5-4 : <i>Pics de la bande de valence ajustés par XPSpeak 4.1 pour un échantillon d'UO₂ vierge et un échantillon d'UO₂ implanté puis irradié pendant 9,2 heures à 250°C. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon.</i>	141
Figure 5-5 : <i>Pics U_{4f}^{5/2}, son satellite associé et U_{4f}^{7/2} ajustés par XPSpeak 4.1 pour un échantillon d'UO₂ vierge et un échantillon d'UO₂ implanté puis irradié avec un faisceau d'¹²⁷I²¹⁺ à 63,5 MeV. Le spectre expérimental et la soustraction de fond sont indiqués en médaillon</i>	142
Figure 5-6 : <i>Evolution des profils de ³⁷Cl implantés en fonction de la température pour un flux d'irradiation de ¹²⁷I de 1,5x10¹⁰ at.cm⁻².s⁻¹</i>	144
Figure 5-7 : <i>Evolution des profils de ³⁷Cl implantés en fonction de la température pour un flux d'irradiation de ¹²⁷I de 4,5x10¹⁰ at.cm⁻².s⁻¹</i>	144
Figure 5-8 : <i>Exemple d'ajustement d'un spectre d'un échantillon d'UO₂ irradié à température ambiante</i>	145
Figure 5-9 : <i>Diagramme d'Arrhenius du chlore et de l'uranium dans UO₂</i>	147
Figure 5-10 : <i>Comparaison des profils du ³⁷Cl et du ³⁵Cl d'un échantillon irradié à 250°C avec un flux de 4,5x10¹⁰ at.cm⁻².s⁻¹</i>	148
Figure 5-11 : <i>Evolution d'un profil de chlore implanté en ³⁷Cl (10¹³ at.cm² / 360 keV) irradié à 600 °C par un flux d'³He⁺ de 10¹⁵ alphas.cm⁻².s⁻¹</i>	149

CHAPITRE 6

Figure 6-1 : <i>Ajustement par l'équation d'état de Birch-Murnaghan de l'évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille dans le cas de la maille cubique UO₂</i> ...	155
Figure 6-2 : <i>LDOS de l'UO₂ simulé en GGA sur les orbitales 5f et 6d de l'uranium ainsi que sur l'orbitale 2p de l'oxygène (l'énergie de Fermi est ramenée à 0)</i>	158
Figure 6-3 : <i>Effet du terme de Hubbard (U) sur les bandes électroniques d'un isolant de type Mott-Hubbard. Les zones grisées indiquent un remplissage électronique</i> ...	158
Figure 6-4 : <i>Densité d'états (DOS) simulée par LDA (figure de gauche) et par LDA+U (figure de droite) [DUDAREV-00]. E_F étant l'énergie de Fermi</i>	159
Figure 6-5 : <i>Description de la maille UO₂ à 12 atomes (projection sur une face) présentant un ordre anti-ferromagnétique</i>	160
Figure 6-6 : <i>DOS total calculé en SP-GGA+U (a) en GGA+U(SOC) (b) pour UO₂</i> ...	160
Figure 6-7 : <i>Diagramme de phases (log p_{Cl2} vs. log p_{O2}) dans le système U-O-Cl à 750 K 1 = U, 3 = UCl₃, 5 = UCl₄, 7 = UCl₅, 9 = UCl₆, 11 = UOCl, 12 = UOCl₂, 13 = UOCl₃, 14 = UO₂, 15 = UO₂Cl. 16 = UO₂Cl₂, 18 = UO₃, 20 = U₂O₂Cl₅, 21 = U₂O₄Cl₃, 22 = U₃O₈, 23 = U₄O₉. (b) représente un agrandissement de la région autour du composé n° 20 [CORDFUNKE-84]</i>	165

ANNEXE 1

Figure A1-1 : <i>Paramètres permettant de calculer une collision élastique entre deux Particules</i>	173
Figure A1-2 : <i>Pouvoir d'arrêt (ε) en fonction de l'énergie cinétique de la particule incidente</i>	175

Figure A1-3 : <i>Parcours d'une particule implantée dans la matière avec une énergie E incidente</i>	176
Figure A1-4 : <i>Exemple d'un profil de répartition d'ions implantés</i>	177
Figure A1-5 : <i>Distribution des défauts et de l'espèce implanté</i>	178
Figure A1-5 : <i>Schéma de l'implanteur-séparateur de haute énergie de l'IPNL.</i>	179

ANNEXE 2

Figure A2-1 : <i>Schéma de principe de l'analyse par SIMS</i>	181
Figure A2-2 : <i>Schéma de principe d'un IMS</i>	182
Figure A2-3 : <i>Exemple de spectre de masses obtenu sur un échantillon de SiC</i>	184
Figure A2-4 : <i>Spectre de masse autour de ^{206}Pb sur un sulfure</i>	185

ANNEXE 3

Figure A3-1 : <i>Schéma de principe de l'effet photoélectrique</i>	187
Figure A3-2 : <i>Energies de liaison relative et section efficace d'ionisation pour l'atome d'uranium. L'énergie d'ionisation est proportionnelle à la distance en dessous de la ligne indiquant le niveau de Fermi, et la section efficace d'ionisation d'un niveau d'énergie particulier est proportionnelle à la longueur de la ligne horizontale partant de ce niveau.</i>	189
Figure A3-3 : <i>Exemple de l'émission d'un électron Auger. Un photon incident cause l'émission d'un photoélectron (figure du haut). Le processus de relaxation (figure du bas) résulte en l'émission d'un électron Auger KLL. La réorganisation des niveaux électroniques aboutit à un état final avec deux électrons vacants sur le niveau 2p.</i>	189
Figure A3-4 : <i>représentation du calcul du libre parcours moyen inélastique des électrons dans différents métaux en fonction de l'énergie des électrons en utilisant la méthode de S. Tanuma. [TANUMA-91]</i>	190
Figure A3-5 : <i>Spectre d'absorption X au voisinage du seuil d'absorption (seuil K du chlore)</i>	193

Liste des tableaux

CHAPITRE 1 :

Tableau 1-1: Répartition de l'énergie instantanément libérée lors d'une fission d'un noyau de ^{235}U . 100 % représentant le total de l'énergie libérée (soit 204 MeV)	16
Tableau 1-2: Répartition de l'énergie différée libérée par les fragments de fission. 100 % représentant le total de l'énergie libérée (soit 204 MeV)	16
Tableau 1-3 : Concentration moyennée des impuretés mesurées sur 13 lots de pastilles d' UO_2 [PRECCI]	21
Tableau 1-4 : Probabilité d'émission de rayons γ issus de la réaction $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$ ($\sum I_\gamma = 203,8$) ainsi que l'énergie de recul correspondant à chaque gamma	22
Tableau 1-5 : Quelques caractéristiques des pastilles d' UO_2 utilisées en réacteur (données fournies par FBFC)	27
Tableau 1-6 : Critère de l'activité massique pour la différenciation des déchets radioactifs...	29
Tableau 1-7 : Classification des déchets nucléaires selon l'ANDRA	30

CHAPITRE 2 :

Tableau 2-1 : Distances inter-atomiques dans la matrice UO_2	35
Tableau 2-2 : Caractéristiques des différents oxydes formés lors de l'oxydation de UO_2	39
Tableau 2-3 : Défauts ponctuels pouvant exister dans un cristal ionique AB (NaCl) contenant une impureté C (Ca^{2+})	42
Tableau 2-4 : Energie de formation des défauts ponctuels usuels dans UO_2	44
Tableau 2-5 : Energies des défauts de Frenkel et des défauts Schottky dans UO_2	44
Tableau 2-6 : Déplacements induits dans UO_2 pour différentes sources de bombardement [MATZKE-01]	46
Tableau 2-7 : Gammes de températures, coefficients pré-exponentiels D_0 et énergies d'activation des études de diffusion de produits de fission dans UO_2 . * information non renseignée.	48
Tableau 2-8 : Energie d'activation et coefficient pré-exponentiel issus de la diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 . * information non renseignée	49

CHAPITRE 3 :

Tableau 3-1 : Description des différentes étapes du protocole utilisé pour le polissage des échantillons d' UO_2	54
Tableau 3-2 : Parcours projeté (R_p), dispersion (σ) des ions chlore et profondeur moyenne (R_D) du profil de défauts. Les calculs ont été simulés par SRIM-2003 pour différentes énergies d'implantation dans UO_2 (densité : $10,75 \text{ g.cm}^{-3}$)	58
Tableau 3-3 : Concentration (en ppm atomique) de ^{37}Cl à la profondeur R_p ainsi que le nombre de dpa associé à la profondeur R_D pour les différentes	

<i>conditions d'implantation (énergie et doses). Les calculs ont été simulés par SRIM-2003 dans UO_2 (densité : $10,75 \text{ g.cm}^{-3}$). * indique des conditions non utilisées pour nos expériences</i>	58
Tableau 3-4 : <i>Profondeur abrasée en fonction de la dose d'implantation</i>	59
Tableau 3-5 : <i>Informations relatives aux deux réactions PIGE utilisées</i>	66
Tableau 3-6 : <i>Quelques caractéristiques de faisceaux primaires utilisés lors de différentes expériences</i>	69
Tableau 3-7 : <i>Energies de liaison (eV) des orbitales U_{4f} et O_{1s} de trois différents oxydes d'uranium : UO_2, U_3O_8 et UO_3. * renseigne une valeur non déterminée</i>	78
Tableau 3-8 : <i>Principaux paramètres de la voie LUCIA. Les valeurs spécifiques sont donnée pour une énergie de 2 keV</i>	83
Tableau 3-9 : <i>Intervalle définies pour l'acquisition des spectres XAS</i>	83
Tableau 3-10 : <i>Principales caractéristiques des échantillons de références. * indique une information non renseignée</i>	84
Tableau 3-11 : <i>Distances (en Å) des liaisons entre un atome de chlore et ses proches atomes voisins.</i>	85

CHAPITRE 4 :

Tableau 4-1 : <i>Energie de liaison des orbitales U_{4f} d'un échantillon UO_2 vierge et d'un échantillon UO_2 implanté en ^{37}Cl et recuit à 1200 °C pendant 1 heure.</i>	90
Tableau 4-2 : <i>Perte globale et gain de chlore dans la région du pic de surface des échantillons implantés à $2 \times 10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$ et à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ puis recuits à 1100 °C pendant 1, 2 et 4 heures</i>	100
Tableau 4-3 : <i>Perte globale des spectres recuits à 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C par rapport aux spectres de référence non recuits. * indique des valeurs non renseignées</i> ...	104
Tableau 4-4 : <i>Valeurs des paramètres D, $\langle v \rangle$ et k permettant d'ajuster le modèle à chaque courbe expérimentale. * indique des valeurs non renseignées</i>	108
Tableau 4-5 : <i>Energies d'activation de produits de fission et de ^{37}Cl</i>	111
Tableau 4-6 : <i>Coefficients de diffusion extrapolés à des températures de stockage pour l'iode, le césium et le chlore dans UO_2 ainsi que le parcours associé au bout de 100 ans</i>	111
Tableau 4-7 : <i>Positions en énergie des différents pics, pré-pics et seuil (E_0) des spectres XANES des échantillons UO_2. * signifie que le pic n'est pas assez intense pour être pris en compte (ou qu'il n'existe pas)</i>	117
Tableau 4-8 : <i>Positions en énergie des différents pics, pré-pics et seuil (E_0) des spectres XANES. * signifie que le pic n'est pas assez intense pour être pris en compte (ou qu'il n'existe pas)</i>	119
Tableau 4-9 : <i>Seuils et degrés d'oxydation du chlore de différents composés chlorés.</i> ...	121

CHAPITRE 5 :

Tableau 5-1 : <i>Conditions utilisées pour chacune des quatre irradiations par le faisceau $^{127}I^{21+}$ (48 MeV)</i>	139
Tableau 5-2 : <i>Valeurs des énergies de liaison des orbitales U_{4f} et des largeurs des pics, obtenues lors de l'analyse d'un échantillon d'UO_2 vierge et d'un échantillon d'UO_2 implanté en ^{37}Cl et irradié.</i>	141

Tableau 5-3 : Evolution des teneurs en chlore en fonction des conditions d'irradiation	143
Tableau 5-4 : Valeurs des paramètres d'ajustement D et k .	146
Tableau 5-5 : Comparaison des coefficients de diffusion calculés et expérimentaux	147
Tableau 5-6 : Valeurs de α en fonction des coefficients de diffusion sous irradiations mesurés expérimentalement et * indique une valeur calculée à l'aide de $D^*=A.F$	150
Tableau 5-7 : Valeurs des coefficients de diffusion (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) thermiques et sous irradiations mesurés expérimentalement. ⁽¹⁾ indique une valeur extrapolée et * une valeur non renseignée	151

CHAPITRE 6 :

Tableau 6-1 : Propriétés cristallographiques de α -U et fcc-U. * indique une valeur non déterminée expérimentalement	156
Tableau 6-2 : Propriétés calculées pour les phases allotropiques α -U et fcc-U. * indique des valeurs non déterminées expérimentalement	156
Tableau 6-3 : Propriétés structurales et électroniques de la matrice UO_2 . * indique des valeurs non déterminées	157
Tableau 6-4 : Propriétés structurales et électroniques de la matrice UO_2 . * indique des valeurs non déterminées	161
Tableau 6-5 : Energie de formation (eV) des lacunes d'oxygène et d'uranium et des interstitiels d'oxygène et d'uranium	167
Tableau 6-6 : Energie de formation (eV) d'un atome de chlore en substitution d'un atome d'oxygène, en position interstitielle et en substitution d'un atome d'uranium	168
Tableau 6-7 : Energie de formation (eV) de différents atomes A (hélium, krypton, césium, iode et Strontium) en substitution d'un atome d'oxygène, en position interstitielle et en substitution d'un atome d'uranium (supercellule de 24 atomes utilisée).	168

ANNEXE 2 :

Tableau A2-1 : Conditions analytiques des profils présentés dans le manuscrit	186
---	-----

NOM : PIPON (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Yves		DATE de SOUTENANCE 13 décembre 2006		
TITRE : Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium				
Numéro d'ordre : 264-2006				
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Physique des Matériaux
X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis			CLASSE :	
<p>RESUME : Ce travail concerne l'étude de la diffusion thermique et sous irradiation du ^{36}Cl dans le dioxyde d'uranium. C'est une contribution au programme PRECCI (Programme de Recherches sur l'Evolution à long terme des Colis de Combustibles Irradiés). Le ^{36}Cl est un produit d'activation volatil à vie longue ($T = 300\,000$ ans) pouvant participer à la fraction labile relâchée par le combustible en cas de stockage géologique.</p> <p>Nous avons simulé la présence de ^{36}Cl par l'implantation d'une quantité de ^{37}Cl comparable à la concentration de chlore présente à l'état d'impureté. Afin d'évaluer les propriétés de diffusion du chlore dans le combustible et en particulier apprécier l'influence des défauts d'irradiation, nous avons procédé à deux types d'expériences :</p> <ul style="list-style-type: none"> - l'influence de la température a été étudiée en effectuant des recuits thermiques dans une gamme de température comprise entre 900 et 1300°C ; nous avons montré que le chlore implanté était mobile dès 1000°C et déterminé un coefficient de diffusion thermique $D_{1000\text{ °C}}$ de l'ordre de $10^{-16}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. Une énergie d'activation de 4,3 eV a été déduite ce qui est l'une des plus faibles valeurs comparativement à celle de produits de fission volatils tels que l'iode ou le xénon. Ces paramètres traduisent le caractère très mobile du chlore ; - l'influence de l'irradiation par des produits de fission a été étudiée en irradiant les échantillons avec des ions ^{127}I (énergie de 63,5 MeV). Nous avons pu déterminer que la diffusion du chlore implanté sous irradiation et dans la gamme de température 30 – 250°C n'était pas purement athermique. Nous avons calculé un coefficient de diffusion sous irradiation $D_{250\text{ °C}}$ de l'ordre de $10^{-14}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ et avons calculé une énergie d'activation de 0,1 eV. D'autre part, à 250°C, nous avons observé un transport massif du chlore constitutif provenant d'une zone où les défauts sont essentiellement produits par perte d'énergie nucléaire de l'iode. <p>Nous avons montré l'importance des défauts d'implantation et d'irradiation qui constituent notamment des chemins préférentiels pour un transport rapide du chlore. Les calculs ab-initio effectués en complément de l'étude expérimentale montrent que le site préférentiel du chlore est un site substitutionnel. Cela nous permet de penser que le mécanisme de diffusion du chlore est un mécanisme atomique de type Frank-Turnbull ou bien un mécanisme de diffusion par paires « lacune / chlore ».</p> <p>Nous avons également pu estimer le parcours du chlore dans le dioxyde d'uranium après un cycle de 3 ans en REP, afin de déterminer sa localisation juste avant l'entreposage et/ou le stockage direct du combustible. La valeur moyenne, $D_{\text{moy}} = 3 \times 10^{-14}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$, du coefficient de diffusion thermique obtenu à 1200 °C est comparable à celle obtenue sous irradiation à 250°C. Ainsi, au bout de trois ans et d'après la formule $L=(Dt)^{1/2}$, le chlore a parcouru une distance d'environ 17µm. De ce fait, en régime de fonctionnement du réacteur, il est fort probable que la majorité du ^{36}Cl ait migré aux joints de grains (la taille moyenne des grains d'UO₂ étant de 18µm). D'autre part, sous l'effet du gradient thermique entre le centre et le bord de la pastille, il est tout à fait probable que le ^{36}Cl ait diffusé vers le bord de la pastille (le rim) et même vers l'interstice pastille/gaine (le gap). Le chlore serait ainsi presque intégralement mobilisable pour la fraction dite « labile ».</p>				
MOTS-CLES : Chlore – Dioxyde d'uranium – diffusion – déchets nucléaires – Implantation ionique – Irradiation – Calculs ab initio – Produit d'activation				
Laboratoire de recherche : Institut de Physique Nucléaire de Lyon				
Directeurs de recherches : Nathalie Moncoffre et Nelly Toulhoat				
Président du jury : G. Chanfray Composition du jury : S. Bouffard – J.-P. Piron – P. Sautet – L. Raimbault – A.-M. Scheidegger				223 pages